

51559

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

SECTIO SCIENTIARUM NATURALIUM (PARS MINERALOGICA, PETROGRAPHICA)

CURAT: SÁNDOR KOCH

ACTA MINERALOGICA, PETROGRAPHICA

TOMUS V.



S Z E G E D, 1951

EDIDIT:

INSTITUTUM MINERALOGICUM ET PETROGRAPHICUM
UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

TARTALOMJEGYZÉK — CONTENTS

Koch, S.—Grasselly, Gy.: The Manganese Ore Mineral Occurrences of Hungary	1
Koch, S.—Grasselly, Gy.: Processes Occurring at the Decomposition of Sulphide Ores	15
Mezősi József—Donáth Éva: A Maros és Tisza lebegtetett hordalékának ásványtani és vegyi vizsgálata. — The Mineralogical and Chemical Investigation of the Floating Material of the Maros and Tisza	38
Grasselly Gyula: Elektrográfiai vizsgálatok szulfidos ércsiszolatokon. — Electrographical Investigations on Sulphide Ore Polished Sections	53

The Manganese Ore Mineral Occurrences of Hungary*

by S. KOCH and Gy. GRASSELLY

With 18 analyses, 2 crystal illustrations and 19 microphotos.

In addition to the two significant manganese-ore occurrences (Urkut and Eplény) which are also important from the economic point of view, there are still a few other occurrences known, which are however, only interesting from the point of view of mineralogy. All these occurrences have an origin of decomposition — sedimentation they can be further classified as follows:

local sedimentation, the mineral of the *Rudabánya, Komlóska*
oxidized zone

chemical sedimentation

separated from sea water

Urkut, Eplény, Lábatlan
the surroundings of Eger

separated from sickering
sweet water

Mád

Besides the places mentioned above manganese appears in traces still in numerous other places, these are, however, so insignificant that it did not deem of interest to deal with them.

RUDABANYA •

The primary ore (1) of Rudabánya always contains as isomorphous mixture a few per cents of $MnCO_3$, the amount of which may even exceed 7 per cent. On decomposition, the manganese it contains separates partly from the iron and the independent oxidised manganese minerals appear in the oxidised zone. In the fissures of the ocherous limonite of Deákbánya permeated by barite veins the fine needled, according to (001) thinly tabulated crystals of pyrolusite are known. These crystals are about a mm. in size, pseudomorph after manganite, resembling a slender boat and are terminated by faces curved in the third order prism zone. The globular, circular radiated aggregates of these crystals and the psilomelane of the Andrassy II. mine are also known. The psilomelane forming a globular reniform layer thicker than one cm. overlying the limonite exhibits an extremely fine lamellation-parallel to the surface. The well grindable, but only difficultly polishable, showing under the microscope a gray colour between crossed nicols anizotrope substance is the jumbled texture of fine threads, which is hardly visible under high magnification, in some places single larger threads, perpendicular to the lamellation, or

* Presented to the Hungarian Academy of Sciences at its Annual Meeting, December, 1951.



radiated aggregates formed from them can be observed. The very tenacious mineral, its hardness approaching 6, is according to the analysis pure psilomelane the composition of which approaches the ideal one to a great extent.

	$H_4BaMnMn_8O_{20}$	Analysis I.
MnO_2	72.77 %	65.68 %
MnO	7.42	9.74
Fe_2O_3	—	1.11
Al_2O_3	—	0.45
BaO	16.04	16.87
CaO	—	1.20
MgO	—	1.07
K_2O	—	tr.
Na_2O	—	tr.
H_2O^+	3.77	3.74
SiO_2	—	0.67
	<hr/> 100.00 %	<hr/> 100.53 %

On our request *Mrs. Földvári* kindly examined this and still a few substances for hidden traceelements with the spectroscope in the laboratory of the Geological Institute. In the psilomelane from Rudabánya

Sr

Rb

could be demonstrated with characteristic strong lines.

In the oxidised zone of the mine the presence of psilomelane could be anticipated considering that decomposition solutions contained manganese and barium.

KOMLÓSKA.

East of Sárospatak we find the Szkalka mountain belonging to the mountain range of Tokaj, lying in the vicinity of the small village of Komlóska, it is formed of pyroxene andesite. On its SSE side, in a height of about 315 m., the andesite fissure is filled out to an approximately length of 40 m. and to a breadth of at the utmost 8—10 m. with lamellated spring limestone passing over at its border into columnar crystallized calcite. Towards the border of the spring limestone always containing iron- and manganese-carbonate, thin jasper veins coloured yellow by iron hydroxide and black by manganese-oxide respectively, can be found. The iron hydroxide precipitated from the iron- and manganese- bicarbonate solutions sickering into the silicate gel penetrating into the fissures of limestone separated out in amorphous yellowish globules, whereas the mangan ore crystallized as either netlike veins composed of tiny crystal needles, or in aggregates consisting of extremely fine threads and globules (Fig. 1.) in the gel later crystallized to jasper. The very fine crystals forming pseudomorphs after manganite are according to the data of the second analysis pure pyrolusite:

Analysis 2.	
MnO_2	15.18%
Fe_2O_3	0.40
CaO	0.25
H_2O	0.57
SiO_2	83.89
	<hr/> 100.29%

URKUT.

According to the investigations of *E. Vadász* the ore deposit is sedimented from sea water and originates from the upper Lias age. *F. Papp* (2) has investigated microscopically the minerals of these significant ore deposits observing psilomelane and polianite. According to him the groundmass consists of psilomelane, tarnished on the surface, into which the veins showing a metallic lustre and consisting of minute polianite crystals are embedded, as well as sometimes single polianite needles too. The ore occurs in thicker more compact banks, and in smaller and larger gnarls or grains embedded in clay. In the case of average samples taken at random according to *Vitalis* 1. (3) the ore of the lower bank contains 27.16 per cent, the upper one 26.43 per cent and the selected pure ore 46.05—51.81 per cent manganese.

The ore of the banks is compact, extremely tenacious, its hardness approaching 6. The gnarls are of very varying denseness and stain strongly. The compact specimens having a conchoidal fracture, can be well ground and evenly polished. The gnarls are difficult to grind and almost impossible to polish. Under the microscope the tenacious, hard specimens proved to be a dense texture of felty very jumbled fine threads which are, as far as can be observed, anisotrope. In the piece made up of layers some larger pyrolusite needles, or flame — or iciclelike crystal aggregates of small pyrolusite needles, lighter in colour and harder than the groundmass, can be observed. The substance of the gnarlic ore which can already partly be established by the naked eye to be non — uniformous, proved under the microscope also to be a jumbled texture of extremely fine threads, however, this texture is not so compact, it can be scarified with a needle, cannot be polished, and takes up a great amount of moisture. This groundmass is intercalated by harder veins, far lighter in colour and easily polishable (Fig. 2). The material of the veins cannot be scarified with a needle they consist partly (the narrower ones) of a compact texture of fine pyrolusite threads and partly of minute crystalline granular pyrolusite. The less hard groundmass mentioned above is attacked by fluoric acid exerting no influence on the compact veins permeating it.

The compact bank material is intercalated by substances richer in iron hydroxide and the manganese occurs as overgrowth in the form of very thin shining small crystals hardly attaining a mm. in size, along the fissures of the walls. The according to (001) flat tabular minute crystals showed by goniometric measuring the following forms:

(001) (010) (110) (410)

In the case of the slender boatlike minute crystals the slightly curved platelets of (001) are dominating. The very finely, perpendicularly striated plates of prisms (410) are well developed, form (110) and the b-pinacoid are represented by a shining little band (Fig. I).

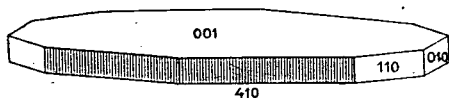


Fig. I.

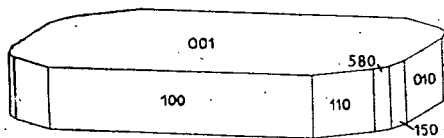


Fig. II.

Measured and calculated values

010 : 110	50°03	49°50
110 : 410	27°43	28°15

Sometimes the small crystals intergrow into fanlike groups running parallel to plate (001).

The surface of some of the gnarls exhibiting a concentric lamellated structure is covered in thinner or thicker layers by a limonite clay crust (analysis 6), the crust is sharply limited from the manganese-ore not containing any manganese at all. On a specimen which became available to us from a spot of the deposit — unfortunately it could not be ascertained from which — the fanlike aggregates of pyrolusite needles attaining already a length of a few cms. could even be well detected by the naked eye, (analysis 3). The specimen is intercalated by white crystalline calcite the border of which is full of extremely fine pyrolusite threads. We failed to prepare a polished section from the specimen, as its substance is very soft, cannot be polished and absorbs moisture to such an extent that it even absorbed the Canadian balsam diluted with xylol.

Three different analyses were prepared of the ores:

	Analysis 3, crystalline pyrolusite	Analysis 4. gnarlic ore	Analysis 5. compact bank ore
MnO_2	71,250%	65,810%	59,830%
MnO	6,56	5,72	9,30
Fe_2O_3	0,80	3,27	9,86
Al_2O_3	0,36	6,87	2,97
P_2O_5	0,54	tr.	0,41
CaO	6,06	0,45	1,36
MgO	0,17	0,19	0,44
BaO	1,32	0,54	0,59
K_2O	3,21	3,82	2,05
Na_2O	0,54	1,08	0,54
H_2O^-	0,59	0,71	1,91
H_2O^+	2,96	2,91	6,87
CO_2	4,76	—	—
SiO_2	0,23	8,63	3,66
	99,350%	100,000%	99,790%

Sr *Rb* can only be demonstrated spectroscopically.

The pure manganese content of the analysed ores is 50,11 per cent, 46,01 per cent, 45,00 per cent, respectively.

The data of the analyses were in good agreement with the results of the microscopic investigations the ores were mostly *pyrolusite*, whereas the *psilomelane* molecule contains an appreciable amount of barium (17,04 per cent) bound to the lattice, and the analyses only demonstrated a small quantity of barium. In addition to the predominating *pyrolusite* it must be assumed that a slight quantity of *psilomelane* furthermore, owing to the surprisingly large potassium content *cryptomelane*, perhaps even *manganite* is present which cannot be separately detected under the microscope.

A clayey-ironous soft crust substance of yellowish-brown colour encrusting some gnarlic ores was also analysed and the following results were obtained:

Analysis 6.	
Fe_2O_3	57.35%
Al_2O_3	6.97
CaO	0.32
MgO	0.56
H_2O^-	1.94
H_2O^+	11.40
SiO_2	21.51
	<hr/> 100.05%

Smaller concretions of *marcasite* occur embedded in the gray coloured clay. The small crystals encrusting the surface of the concre-

tions are quite octahedronlike combinations of the form (011) and (101) developed in equilibrium. The apices are sometimes blunted by the smaller and larger planes of (001).

On the walls of the fissures of the clayey ore small water-clear crystal overgrowths of calcite stained by pyrolusite inclusions can be found. The crystals are combinations of the predominantly developed forms of (01 $\bar{1}$ 2) and (1010). The water-clear calcite crystals, overgrown on the wall of the fissures of the Lias limestone are richer in planes and larger. By goniometric measurement the following forms were established:

(017 $\bar{1}$ 71), (02 $\bar{2}$ 1), (10 $\bar{1}$ 1), (21 $\bar{3}$ 1).

The gently curved planes of the negative steep rhombohedron dominate, furthermore the lustreous planes of (02 $\bar{2}$ 1). The unit rhombohedron appears in 1—2 lustreous bands. The planes of scalenohedron are minute but well-developed.

Thus the ore minerals of the manganese deposit of *Urkt* are the following:

Dominating mineral: pyrolusite.*

Accessory minerals: cryptomelane, psilomelane, manganite.

Nonore minerals: calcite, quartz.

Dominating elements of the ore deposit: *O Mn Fe Si Al K Ca H*.

Elements not exceeding 1 per cent: *Ba, Na, Mg, P, C, S*.

Only spectroscopically demonstrable elements: *Sr Rb*.

As can be seen this chemically created, sedimented, manganese-ore deposit contains all the eight dominating elements of the crust of the earth and of these only *Na* and *Mg* can be detected in an amount not exceeding 1 per cent. The presence of phosphorous in measurable quantities points to the fact that organisms also played a role in the formation of the ore.

EPLÉNY.

Concerning its origin and geological age this deposit is identical to that of *Urkt*, however, it is of less economic importance, from the point of view of the mineralogist on the other hand it is more interesting.

The minerals were also examined by *F. Papp*, according to him psilomelane, polianite, pyrolusite, manganite and braunite are present in the ore. *A. Földvály* (4) mentions as non-ore accessory minerals crystallized quartz and chalcedony. It is striking that in *Eplény* there is far more, and more beautiful crystalline-crystallized ore (manganite-pyrolusite) than in *Urkt*. The most beautiful crystallized ore can be

* According to *F. Papp* the ore is polianite, however, the contrast in our views is only apparent. The names polianite and pyrolusite involve the same mineral only according to the most recent literary conception the term polianite is only used if well developed tetragonal crystals are found; whereas the pseudomorphoses after manganite, and the crystalline substance not at all corresponding to the ideal composition of MnO_2 , are termed pyrolusite.

found in the specimens impregnated with silicate. In Eplény the lower part of the ore deposit contains a significant amount of quartz (jasper, chalcedony and rock crystal). The over- and ingrowths crystals of the more rapidly crystallising manganite, which later altered to pyrolusite, grew into originally gelatinous silicate gel, which owing to its viscosity crystallised less quickly. In the compact very finely threaded groundmass of the ore the crystalline granular pyrolusite veins are more frequent than in Urkut.

Manganite can be detected in very fine small crystals in crystalline ore overgrown, or as ingrowths in quartz. The small crystal overgrowths are encrusted by a chalcedony layer. In pieces of ore not containing quartz the small manganite crystals are not so frequent, they could only be found overgrown on the walls of hollows of a few crystalline specimens. These crystals can be removed, those intergrown in quartz broke up entirely when their separation was attempted. The colour of the manganite crystals is darker their lustre weaker than that of the ore already altered into pyrolusite. On manganite crystals mm. in size which had already been separated goniometrically the following forms could be established:

(001) (100) (150) (580) (110)

Form (001) is predominating, the forms of (100) are well developed, those of (110) averagely, the plates of the two other prisms are thin bands. The crystals proceed along the crystallographical b axis. A dipyramidic plate also plays a role on the crystals, however, considering that these are curved and dim, the applied measurements did not offer any data which could have been used for their determination. ($hkl:hkl$ about 22° — about 24°). (Fig. II).

The determination of the forms is carried out according to the following measured and calculated angle-values:

010:150	$13^\circ 06' - 13^\circ 34'$	$13^\circ 20'$
150:580	$23^\circ 22' - 23^\circ 36'$	$23^\circ 10'$
580:110	$12^\circ 52' - 12^\circ 59'$	$13^\circ 20'$
110:100	$40^\circ 21' - 40^\circ 32'$	$40^\circ 10'$

The dominantly developed plates are a little curved. The crystal overgrowths enclosed in quartz resemble partly the former ones and partly as can be seen from their cross-section illustrated in Figs. 1. and 4. to those of Urkut described above. On them in addition to the (001) plate, the plates of forms (010), (110) and the predominantly developed (410) play a role, on some crystals even only the plates of the latter form can be detected. The crystals proceed along the crystallographic c axis they are columnar. The crystal ingrowths in the quartz are as in demonstrated in Fig. 5. according to plate (100) tabulated, and the plates of form (110) on them unequally, or not completely developed resulting in some of the crystals seeming to be monoclinic. A part of the manganite crystals still growing freely in the gelatinous silicate gel was disrupted by the subsequent dehydration of the gel and its crystallisation into chalcedony, as can be seen on the crystal

shown in Fig. 4. The chalcedony crystallized later, even sometimes replaces the crystals of the older manganite (Fig. 6.).

The manganite crystals can easily be ground and well polished. Under the microscope they are well reflected exhibiting a brownish-gray colour with a well detectable pleochroism (light gray — dark-gray). Between crossed nicols the interference is strikingly strong (the sections are almost perpendicular to axis *c*):

Dark violet — light — slightly brownish violet.

In oil immersion the reddish — brownish internal reflexes can be observed on certain points of the polished surfaces. The polished surfaces of the crystals were not attacked by any chemical. On some of the manganite crystals it is well visible that its substance, particularly on the borders, has already partly oxidised into pyrolusite (Fig. 7). We failed to prepare pure manganite for the analyses, however, the high content of *MnO* of analyses 7 and 8 indicates that the ore contains besides pyrolusite also much manganite.

	Analysis 7.	Analysis 8.
<i>MnO</i> ₂	55.17 %	75.37 %
<i>MnO</i>	28.00	11.77
<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃	0.23	1.94
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	—	0.68
<i>P</i> ₂ <i>O</i> ₅	—	0.54
<i>CaO</i>	0.53	0.45
<i>MgO</i>	—	0.10
<i>BaO</i>	—	0.18
<i>K</i> ₂ <i>O</i>	—	2.99
<i>Na</i> ₂ <i>O</i>	—	0.61
<i>H</i> ₂ <i>O</i> —	—	0.24
<i>H</i> ₂ <i>O</i> ⁺	6.27	4.22
<i>SiO</i> ₂	9.65	0.86
	99.85 %	99.95 %

The pure manganese content of the ore specimens were 56.54 per cent and 56.75 per cent, respectively.

The two analyses of the ores were made so that the material of analysis 7 was taken from the crystalline part in the immediate vicinity of the chalcedony layer, whereas that of analysis 8 was collected from the other side of the specimen where the crystalline granular ore already proceeds into an extremely finely threaded compact, felty mass. At the formation of this mass in addition to manganite and pyrolusite cryptomelane also participates.

As ingrowths in quartz (in chalcedony) sheaflike groups (Fig. 8) consisting of beautiful manganite crystals looking like pointed needles can frequently be observed, as well as very fine needles splitting at their end into still finer threads. The initial thicker thread is still definitely steel gray coloured with a metallic lustre however, the thinner threads resulting from its fraying are brownish red, having rather a diamond lustre. Such threads are shown in Fig. 9.

Very frequently we found, enclosed in crystalline quartz dark gray patches looking like plumosite, consisting of aggregates of jumbled incredulously fine threads, from the border of the patches very fine threads proceed into the quartz. These always quite opaque threads exhibit in reflected light the brownish-red colour mentioned above. Owing to their infinitely small quantity it was not possible to collect enough of them to carry out a quantitative analysis. However, the qualitative analysis only demonstrated manganese in the examined material which is in our opinion manganite. Considering that this extremely finely threaded material is enclosed in all directions by quartz it could not oxidise into pyrolusite (Fig. 10).

In the ore of Eplény the crystals creating very fine pseudomorphs after manganite and their aggregates and crystalline masses having already in the greater part been oxidised to pyrolusite can be found in more significant amounts than in the ore of Urkut. The crystal overgrowths on the walls of the smaller hollows of the crystalline ore permeating in veins the compact ore are columns elongated to axis *c* on which the plates of (001) and the strongly curved plates of (hk0) prisms are to be found. Owing to their being strongly curved the plates of the prisms zone cannot be measured. Really speaking each single larger crystal is an aggregate of a parallel intergrown smaller crystal aggregate. The crystalline specimens are not easy to grind and polish, they break out-being as it is fissured—owing to their shrinkage in the direction of the *b* crystallographic axis. A well reflecting surface can only either difficultly, or not at all, be obtained. In spite of this, under the microscope, particularly in oil the strikingly yellow tint of the ore can be easily detected and between crossed nicols the strong interference:

with slightly pinkish-white-pink-brownish colours.

These coarser or finer crystalline-granular crystalline pyrolusite aggregates, pseudomorph after manganite, crumble very easily, reduce to dust and stain strongly.

As to their chemical composition it proved to be almost pure pyrolusite as is shown in the following three analyses of which 9 and 10 are made of coarse granular crystalline substance and 11 of fine one.

	Analysis 9.	Analysis 10.	Analysis 11.
MnO_2	96.05 %	94.69 %	84.78 %
MnO	2.18	3.83	4.19
Fe_2O_3	tr.	tr.	1.04
H_2O	1.35	1.43	0.75
SiO_2	0.72	0.37	9.59
	100.30 %	100.32 %	100.35 %

The pure manganese content of the ores is 62,90 per cent, 62,88 per cent and 57,25 per cent, respectively.



The specimen in which pyrolusite pseudomorphs after manganite are ingrown in the finely threaded compact groundmass (Fig. 11) is striking. On these pseudomorphs the cleavage parallel to plane (010) are well visible. On the pyrolusite showing a stronger lustre than the groundmass, and in contrast to the latter a characteristic yellowish tint, the interference colours characterising the mineral can be well detected between crossed nicols.

As inclusion in jasper pyrolusite can be found very often in iciclelike groups consisting of very fine threads (Fig. 12). The crystalline irregularly arranged groups contained in jasper attain sometimes a size of one cubic centimeter.

Furthermore, a compact, very finely threaded specimen of pyrolusite into which finely threaded loose ore is deposited, surrounded by the compact groundmass in a celllike manner, is also an interesting phenomenon (Fig. 13). The material bordering the „cells“ is compact, hard and easily polished, as contrasted with the soft unpolishable loosely threaded soft material, also diverging in colour from that of the groundmass, which fills out the cells, and can be poked out in the form of a black powder with a pin.

The compact ore from Eplény termed psilomelane exhibits the crystal aggregates consisting of parallel intergrown pyrolusite threads lighter in colour and harder than the colour of the groundmass. The material of the ore is also predominantly pyrolusite, it is, however, at least in the specimens analysed by us, to a greater extent contaminated with iron, quartz and clay than that of Urkut.

	Analysis 12.	Analysis 13.	Analysis 14.
<i>MnO</i> ₂	54.23 %	46.47 %	43.28 %
<i>MnO</i>	8.22	3.63	2.60
<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃	7.84	21.24	7.37
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	5.78	3.67	8.41
<i>P</i> ₂ <i>O</i> ₅	0.09	0.36	0.88
<i>CaO</i>	1.59	1.83	3.27
<i>MgO</i>	0.83	0.37	0.62
<i>BaO</i>	2.45	2.15	1.60
<i>K</i> ₂ <i>O</i>	2.25	2.11	5.23
<i>Na</i> ₂ <i>O</i>	1.49	3.12	1.69
<i>H</i> ₂ <i>O</i> ⁻	2.35	1.21	4.66
<i>H</i> ₂ <i>O</i> ⁺	4.08	6.31	5.18
<i>SiO</i> ₂	8.59	7.92	15.69
	99.79 %	100.39 %	100.48 %

Sr, *Rb* can only be detected spectroscopically.

The pure manganese content of the examined ore specimens is 40,63 per cent, 32,17 per cent and 29,36 per cent.

The material of analysis 12. is a so-called „groaty ore“, that of 13. is compact and contaminated with iron which can even be seen by the naked eye, and finally that of 14. is also compact and clayey. The two latter derive from the West cut of the third level.

From the data of the examinations and analyses it can be established that the bulk of the material of these ores is pyrolusite, containing smaller amounts of psilomelane, cryptomelane and relic manganite. The strikingly high K_2O content of the ore belongs partly to the clay minerals. Interesting is the presence of rubidium — that so very dispersed trace element — in every spectroscopically examined ore specimen.

The ore is associated as mentioned above with quartz variations. Among these the following specimens can be found: jasper coloured yellow by ferric hydroxide, the bluish coloured chalcedony and the water clear, whitish quartz, sometimes stained by the manganite needles it contains as inclusions to a grayish — black.

In thin sections the chalcedony contained as inclusions in the pyrolusite forms frequently beautiful spherulites (Fig. 14. and 15). These spherulites sometimes proceed outwards into crystallised quartz, bounded by terminal planes. Of particular interest are those specimens on which the further growth of the spherulites also proceeds into crystallised quartz and the rhythmic growth can be splendidly seen on the quartz crystals along the boundary of the terminal planes (Fig. 16).

On some polished sections the extremely finely fibrated chalcedony replacing the limiting manganite crystals is very well visible, the interspaces of the chalcedony bands are filled out by fine crystalline jasper (Fig. 17). In most of the thin sections chalcedony, jasper and crystallised quartz can be seen together enclosing the ore or partly replacing it. (Fig. 18).

The material of the chalcedony is generally pure, free from all inclusions, the gel has eliminated in the course of its crystallization all foreign impurities. Jasper is full, mainly along the boundaries of the granules, with iron hydroxidic impurities. The crystallised quartz may contain — as has already been observed by *Földvály* — fine manganite needles as inclusions causing the grayish-black colour of the quartz crystals. On the walls of the small hollows of chalcedony and on those of the crystalline ore, sometimes, as overgrowth on pyrolusite crystals, more or less encrusting them can be detected the stout columnar minute crystals of the quartz representing a combination of the three forms mentioned by *Földvály*

($\overline{1010}$)

($\overline{1011}$)

($\overline{0111}$).

In the fissures of the limestone of the Lias age, as well as on the walls of the hollows occurring in pyrolusite, calcite is often present in crystal overgrowths. The crystal overgrowths on limestone are 2—8 mm. long, water clear, the ($21\overline{31}$) scalenohedron planes are developed predominantly on them, their apices are blunted by the minute faces of the unit rhombohedron. The 1—2 mm. sized single crystals having slightly curved faces forming white globular groups which can be found in the hollows of pyrolusite are formed by scalenohedron ($21\overline{31}$) and by the form not of the calcites contains manganese even in traces.

Thus the ore minerals of the manganese ore deposit of Eplény are:

Dominating	pyrolusite,
accessory	manganite, cryptomelane, psilomelane, limonite.
non-ore minerals.	quartz, (chalcedony, jasper, rock crystal) calcite.

The braunite mentioned by F. Papp could not be found.

The ore deposits of Úrkút and Eplény like all differentiated ore occurrences are poor in minerals as well as in elements.

The dominating elements of the ore deposit: *O Mn Fe Si Al K Ca H*.

Those occurring in amounts not exceeding 1 per cent: *Ba Na Mg P C*.

Those which could only be detected with the spectroscope: *Sr Rb*.

LÁBATLAN.

In the neighbourhood of Lábatlan in the stone quarry of Tölgyhát *E. Vadász* found deposited in limestone of the age of the middle Lias traces of manganese ore. The age and origin of the ore is identical to that of Úrkút and Eplény.

In the compact black coloured ore with extremely small granules some more coarsely crystalline parts can already be detected by the naked eye, as well as lamellated calcite deposits. In thin sections the lamellated calcite crystals replacing the ore, and in the interior of the ore, some small barite crystals exceeding one mm. in size, replaced by the ore are well visible. The ore can be well ground and polished the above mentioned more coarsely crystalline part is harder than the finely granulated one forming the fundament. Under the microscope the groundmass is extremely finely granulated, anisotrope, containing iciclelike pyrolusite crystal aggregates. The more coarsely crystalline crystals can be well detected. The pleochroism is clearly visible, the crystallographic *c* axis the slender boat shape of the manganite crystals can be well detected. The pleochroism is clearly visible, the interference is very bright and characteristic. *HF* renders the ground material slightly obscure turning its colour into brown, but on manganite it causes hardly any visible dimness. The groundmass of the inclusion consisting purely of manganite crystals is according to the analysis a mixture of manganite — pyrolusite — psilomelane containing a small quantity of calcite and barite (Fig. 19).

Analysis 15.

<i>MnO</i> ₂	52.30 %
<i>MnO</i>	23.09
<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃	0.34
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	1.57
<i>P</i> ₂ <i>O</i> ₅	tr.
<i>BaO</i>	11.09
<i>CaO</i>	1.72
<i>MgO</i>	tr.
<i>K</i> ₂ <i>O</i>	0.06
<i>Na</i> ₂ <i>O</i>	0.68
<i>CO</i> ₂	1.35
<i>SO</i> ₃	1.07
<i>H</i> ₂ <i>O</i> ⁻	0.44
<i>H</i> ₂ <i>O</i> ⁺	6.04
<i>SiO</i> ₂	0.83
<hr/>	
	100.58 %

The analysed ore contains 3.14 per cent barite the amount of barium exceeding this percentage belongs to the psilomelane molecule taking part in the formation the groundmass.

It is very interesting that chalcopyrite could be detected in the ore in the form of very minute crystal ingrowths not exceeding 0.1 mm. in size and also as crystalline granules. In the analysed specimen copper could not even be detected in traces. The chalcopyrite arising from the minimal copper contained in the sediment is syngenetic to the manganite.

THE VICINITY OF EGER.

In the neighbourhood of Eger, deposited in clay originating from the middle Oligocen age manganese ore occurs in slight traces. The specimens examined by us derive from occurrences in the vicinity of Almagyar and Bátor, their material cannot be mineralogically determined it is a black gel contaminated with clay and iron hydroxide. The results of the analyses are:

	Analysis 16. Almagyar	Analysis 17. Bátor
<i>MnO</i> ₂	54.71 %	8.56 %
<i>MnO</i>	1.05	9.21
<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃	3.62	18.67
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	3.50	12.83
<i>P</i> ₂ <i>O</i> ₅	0.38	0.12
<i>CaO</i>	5.84	2.21
<i>MgO</i>	2.09	0.75
<i>BaO</i>	0.15	0.14
<i>K</i> ₂ <i>O</i>	1.28	1.69
<i>Na</i> ₂ <i>O</i>	1.28	1.85
<i>H</i> ₂ <i>O</i> ⁺	10.49	7.35
<i>H</i> ₂ <i>O</i> ⁻	6.54	3.41
<i>SiO</i> ₂	9.54	33.08
<hr/>		
	100.47 %	99.87 %

The pure manganese content of the very weak „ores“ is 35,38, and 22,53 per cent, respectively.

The one originating from Almagyar, disregarding the impurities, is almost pure pyrolusite, that from Bátor contains manganite too.

MAD:

Besides the already exposed iron ore of Dióshegy, mainly on the borders of the earlier ore deposit pyrolusite also occurs in patches in opalic quartzous material. The analytical data of a specimen found there is:

	Analysis 18.
MnO_2	37.72%
Fe_2O_3	3.06
Al_2O_3	2.85
CaO	0.74
MgO	tr.
P_2O_5	0.02
H_2O^-	1.35
H_2O^+	8.25
SiO_2	45.98
	<hr/> 99.97%

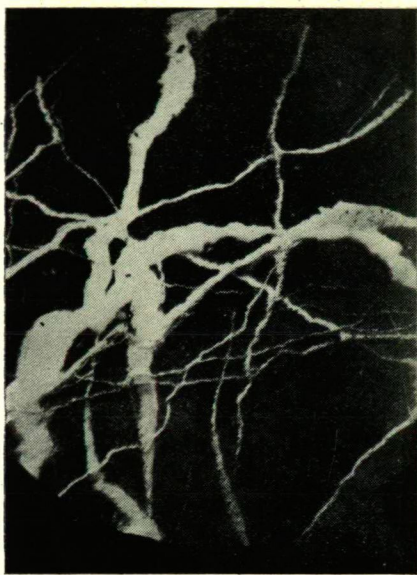
Thus the ore occurring as inclusions is pyrolusite.

REFERENCES:

1. Koch—Grasselly—Donáth: Magyarországi vasércelőfordulások ásványai. The Minerals of the Hungarian Iron Ore Deposits. Acta Mineralogica, Petrographica Tom. IV. 1950.
2. F. Papp: Examen microscopique des minerais métalliques de Hongrie. Bull. Soc. Franc. de Min. Tome LV. 93. 1932.
3. Vitéz I.: Az urkúti mangánérc. Bányászati és Kohászati Lapok. 1935.
4. Földvári A.: A Bakony hegység mangánérctelepei. Die Manganerzlagerstätten des Bakonygebirges in Ungarn. Földtani Közöny. LXII. 1932.



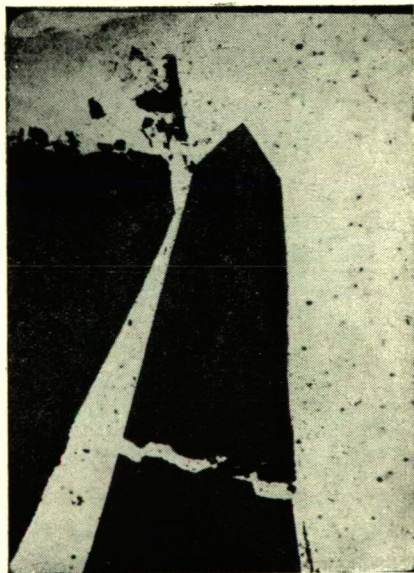
1



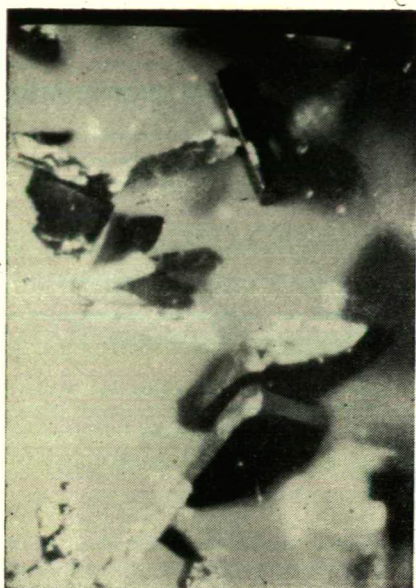
2



3



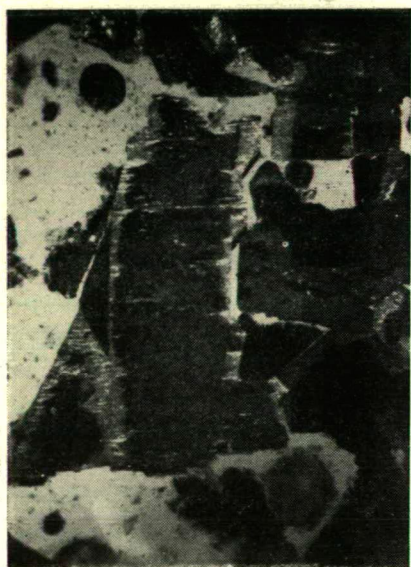
4



5



6



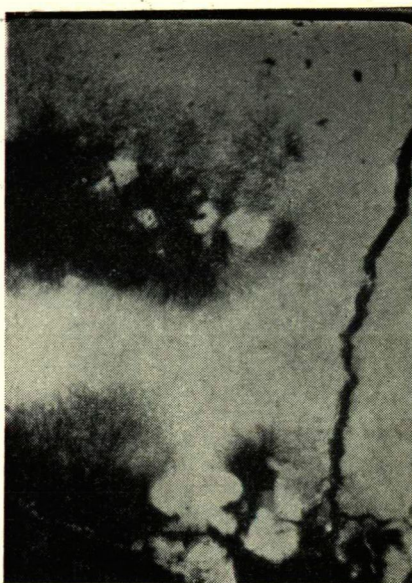
7



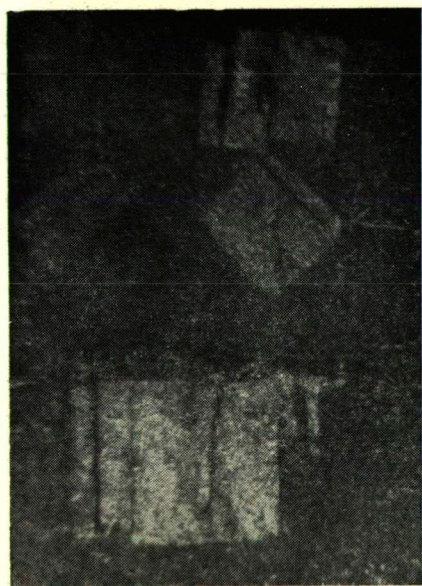
8



9



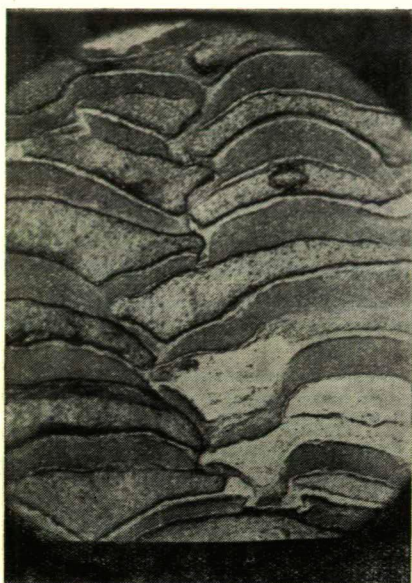
10



11



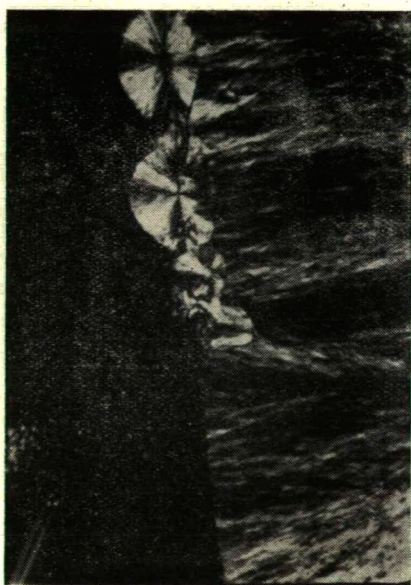
12



13



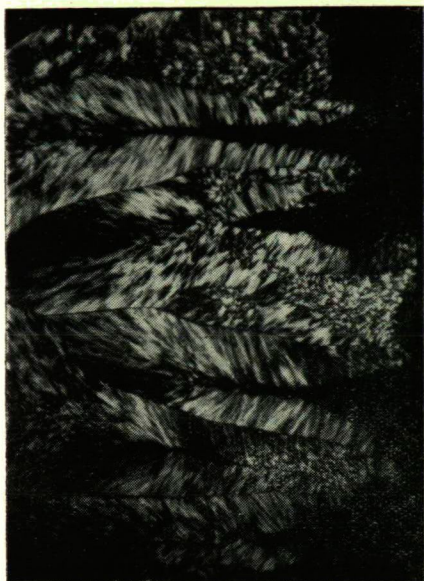
14



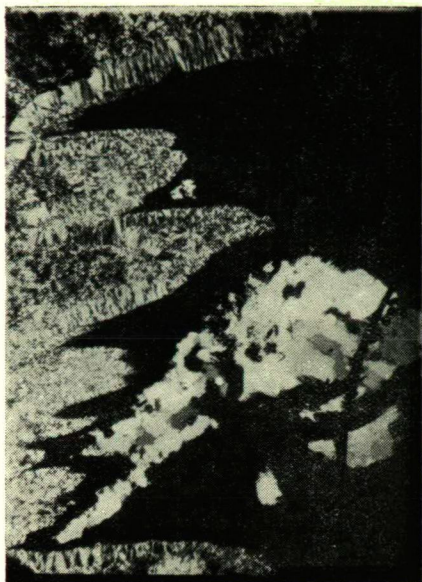
15



16



17



18



19

EXPLANATION OF THE PLATES:

1. Pyrolusite consisting of fine threads separated in globules in jasper. Komlóska, 120 x
2. Gnarly ore. Crystalline pyrolusite veins in a soft groundmass. Etched for 20 seconds with hydrofluoric acid. Urkut. 45 x
3. Manganite crystals in chalcedony. Eplény. 45 x
4. A broken manganite crystal in chalcedony. Eplény. 133 x
5. Manganite crystals in quartz. Eplény. 100 x
6. Chalcedony replacing manganite. Eplény. 70 x
7. Manganite partly transformed into pyrolusite. Eplény. 110 x
8. Manganite, „sheaflike“ needle groups in chalcedony. Eplény. 110 x
9. Split manganite needles in quartz. Eplény. 150 x
10. Fine threads of manganite in quartz. Eplény. 67 x.
11. Pyrolusite pseudomorphs after manganite in finely threaded groundmass. Eplény. + N. 120 x
12. Iciclelike group of pyrolusite threads. Eplény. + N. 90 x
13. „Celllike“ pyrolusite. Eplény. 45 x
14. Chalcedony spherulites in pyrolusite. Eplény. + N. 123 x
15. Chalcedony spherulites and fibrated chalcedony in pyrolusite. Eplény. + N. 150 x
16. Rhythmically separated quartz surrounding chalcedony spherulite. Eplény. + N. 128 x
17. Fibrated chalcedony replacing manganite crystals. Eplény. + N. 69 x
18. Chalcedony, jasper and quartz enclosing manganite crystals. Eplény. + N. 34 x
19. Coarsely crystalline manganite inclusion in finely threaded pyrolusite — manganite — psilomelane. Lábatlan. + N. 80 x

Contributions from the Mineralogical and Petrographical Institute of the University of Szeged, Hungary, 1951.

Processes Occurring at the Decomposition of Sulphide Ores

First Communication

By S. KOCH and Gy. GRASSELLY

Many authors have dealt with the processes occurring in the oxidating and cementating zone. *Schneiderhöhn* (1) was the first to report the results of these investigations in detail, whereas *Smirnov* (2) has recently summarized in his work published in 1951 the interpretations so far known in this field.

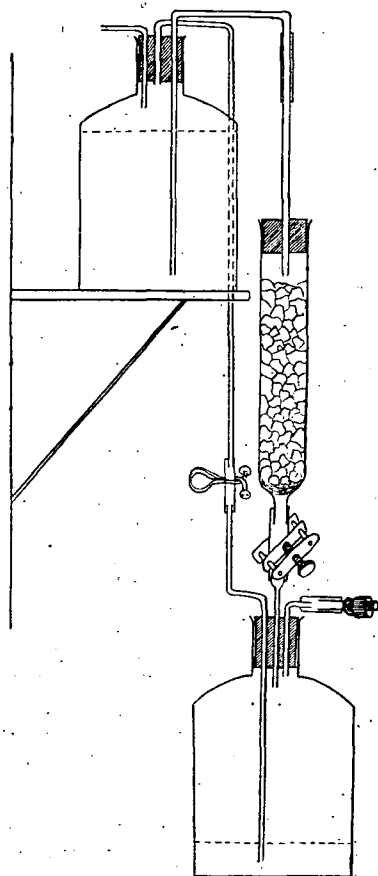
In the course of the investigations certain writers establishments were mostly of qualitative character concerning the oxidation and solubility of the different sulphide ores. In spite of the many experiments relatively few exact quantitative data are available. Especially investigations with pure substances, under well defined experimental conditions, systematically performed are lacking. In any case the latter condition — concerning the purity of the substance — is fairly difficult because in most cases a small amount of mechanical or isomorphic impurities must be taken into account. However, in spite of this we did not carry out our experiments with artificial pure sulphides because the size of the granules, as well as the other differences existing between the artificial and natural sulphides would lead to quite varying results with artificial sulphides than with the natural ones, apart from the fact of our aim being the examination of the behaviour of the natural sulphide ores. For example the solubility of artificial PbS in pure water at 18°C $4 \cdot 10^{-6}$ mol/l, the solubility of artificial ZnS under similar conditions is $70 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Whereas that of natural galena and sphalerite is $1 \cdot 10^{-6}$ and $7 \cdot 10^{-6}$ mol/l, respectively (3). Thus it was found desirable to carry out our investigations with natural sulphides, to attempt also in this manner to reproduce as much as possible the actual changes taking place in nature. The more so since the composition of the naturally occurring sulphides usually does not correspond to the ideal formula.

In the summer 1942–44 on touring the mining district of Satu-Mare (Roumania) — Baia Mare, Baia Sprie, Herja etc. — the question was raised to investigate chemically and electro-chemically the mining-waters, examining their composition, conductivity and pH in each level to compare the experiences with the results of the examinations of the different ores contained in each level enabling conclusions to be drawn concerning the correlation between the mining-water and the changes occurring in the substance of the ore-lodes and reversely to establish, how the composition of the mining-water as well as its other properties change in relation to the composition of the ore-lodes.

Thus our initial examinations carried out in 1951 aimed at creating, artificially, conditions which can be found in nature in order to observe the processes occurring in the sulphide ore-deposits, for the elucidation of the kind and particularly the extent of changes which must be taken into account.

Our task was to accomplish the following investigations: as the fact of the ores occurring alone or associated with other ores influences their solubility, the pH, conductivity, change in free sulphuric acid and total sulphate content, as well as the ratio of the ferrous and ferric iron content of the solutions and finally at the end of the experiment the amount of Zn, Fe, Cu, Mn contained in the circulating solutions of the various ores was investigated, partly in homogeneous ore-debris and partly in ore-mixtures grouped as they can also be found in nature. Finally the changes which might be observed on the surface of the ore-debris were also examined.

For the sake of simplicity the pure ores and ore-mixtures investigated will be denoted with a number and in the following this number will be given.



Pure ores:

1. galena
2. sphalerite
3. pyrite
4. tetrahedrite
5. chalcopyrite

Ore-mixtures:

6. pyrite-chalcopyrite-sphalerite
7. galena- " "
8. " " pirrhotite
9. tetrahedrite " "
10. " pyrite "

Fig 1.

These are termed „pure“ because the used galena contains a small amount of mechanical impurities as sphalerite, pyrite and in turn sphalerite contains galena as mechanical impurity and pirrhotite as isomorphic impurities. Pyrite and tetrahedrite contain chalcopyrite, and with the exception of pyrite, each „pure“ ore contains manganese too. Only chalcopyrite showed ideal purity, containing a very slight amount of manganese.

In the course of the experiments the same amount of approximately 5 liters of the solution was constantly circulated through the ore-debris (300—350 g) in the tube. The solution steadily sickered through the debris and the sampling of the solutions could be carried out without taking the equipment into pieces. The examinations were made at room temperature. The circulating solution used was approximately 0.05 N sulphuric acid, the free sulphuric acid of which corresponds, according to Emmons and Farrington, (4) to the average free sulphuric acid content of the 42 mining-water analyses taken from sulphide ore-deposits. The circulation was started in June. The 5 l solution sickered through the debris in about 10 days, i. e. till the last sampling the solution sickered about twenty times through the debris, the latter was used for the determination of the Fe, Mn, Cu, Zn content of the solutions. The dates of the sampling:

Starting of the circulation:	June 25, 1951.
I. Sampling	July 28,
II. „	August 4,
III. „	August 13,
IV. „	August 30,
V. „	September 16,
VI. „	October 23,
VII. „	January 15, 1952.

The purpose of our investigations was the establishment of the behaviour of the examined ores and ore-mixtures from the point of view of their solubility and oxidation. In spite of it not being possible to attain granules of exactly the same size in the investigated sulphides — the differences influence the solubility to a great extent — as well as that the surfaces of the ores affected by the circulating solutions are not either quite identical, yet the measuring of the pH, conductivity, the examination of the changes of the free sulphuric acid and the whole sulphate content renders it after all possible to establish a sequence with respect to the oxidating and dissolving liability of the different ores and ore-mixtures. A further difficulty is that immediately after the oxidation and dissolving, respectively, further processes take place in the solution, which run down in different direction, their complexness rendering a clear impression and observation the details of the different processes, difficult and uncertain. The solubility is very much affected by the mechanical or isomorphic impurities of the examined substance which has been exhibited in many instances, particularly in the case of pyrite or sphalerite.

The following tables demonstrate the pH and conductivity values, as well as the results of the estimations of free sulphuric acid and the whole sulphate contents measured on the different samples:

Table 1.

The change of the pH values.

	I.	II.	IV.	V.	VI.	
	s a m p l i n g					change during the examination
1.	1.80	1.90	1.98	2.40	2.30	+ 0.50
2.	1.80	1.90	1.95	2.50	2.30	+ 0.50
3.	1.79	1.80	1.85	2.30	2.30	+ 0.51
4.	1.78	1.80	2.30	2.60	2.70	+ 0.92
5.	1.79	1.80	1.80	2.10	2.10	+ 0.31
6.	1.78	1.75	1.70	2.10	2.20	+ 0.42
7.	1.78	1.80	1.80	2.30	2.30	+ 0.52
8.	1.78	1.80	2.00	2.40	2.60	+ 0.82
9.	1.88	1.92	2.70	2.70	2.80	+ 0.92
10.	1.80	1.90	2.20	2.60	2.90	+ 1.10

Table 2.

The change of the specific conductivity.

	I.	II.	IV.	V.	VI.	
	s a m p l i n g					change during the examination
1.	0,0086	0,0083	0,0077	0,0071	0,0070	— 0.0016
2.	84	81	75	71	67	— 0.0017
3.	96	94	90	88	83	— 0.0013
4.	98	86	48	43	43	— 0.0055
5.	101	98	98	98	98	— 0.0003
6.	106	105	101	100	97	— 0.0009
7.	99	95	87	85	74	— 0.0025
8.	101	93	64	49	34	— 0.0067
9.	83	68	40	35	33	— 0.0050
10.	90	79	77	69	35	— 0.0055

Table 3.

The change of the whole sulphate, free sulphuric acid, and bound sulphate content.

a = whole sulphate content SO_4 g/l, b = free sulphuric acid content SO_4 g/l, c = free sulphuric acid content H_2SO_4 g/l, d = bound sulphuric acid content SO_4 g/l.

	I.	II.	IV.	V.	VI.	change during the examination			
	s	a	m	p	l	i	n	g	
1.	<i>a</i> — 2.060	2.070	2.073	2.073	2.073				+0.013
	<i>b</i> — 1.844	1.767	1.612	1.624	1.481				—0.363
	<i>c</i> — 1.883	1.805	1.646	1.659	1.513				—0.370
	<i>d</i> — 0.216	0.303	0.461	0.449	0.592				+0.376
2.	2.087		2.185		2.289				+0.202
	1.776	1.759	1.620	1.669	1.526				—0.250
	1.814	1.796	1.655	1.705	1.559				—0.255
	0.311		0.565		0.763				+0.452
3.	2.591	2.653	2.787	2.872	2.989				+0.398
	2.116	2.090	1.955	1.915	1.856				—0.260
	2.161	2.134	1.997	1.956	1.896				—0.265
	0.475	0.563	0.832	0.957	1.133				+0.658
4.	2.381	2.404	2.418	2.429	2.437				+0.056
	2.170	1.866	0.771	0.616	0.464				—1.706
	2.216	1.906	0.788	0.629	0.474				—1.742
	0.211	0.538	1.647	1.813	1.973				+1.762
5.	2.241		2.255		2.255				+0.014
	2.071		2.053		2.048				—0.023
	2.115		2.097		2.092				—0.023
	0.170		0.202		0.207				+0.037
6.	2.521	2.546	2.569	2.591	2.611				+0.090
	2.240	2.233	2.214	2.196	2.179				—0.061
	2.288	2.280	2.261	2.243	2.224				—0.064
	0.281	0.313	0.355	0.395	0.432				+0.151
7.	2.283	2.283	2.283	2.283	2.283				0.000
	2.090	1.999	1.910	1.866	1.652				—0.438
	2.134	2.042	1.951	1.906	1.687				—0.447
	0.193	0.284	0.373	0.417	0.631				+0.438
8.	2.269	2.269	2.269	2.269	2.269				0.000
	2.210	2.058	1.723	1.375	1.035				—1.175
	2.257	2.102	1.760	1.404	1.057				—1.190
	0.059	0.211	0.546	0.894	1.234				+1.175
9.	1.974	1.974	1.974	1.974	1.974				0.000
	1.856	1.656	1.570	1.481	1.196				—0.660
	1.896	1.691	1.604	1.513	1.222				—0.674
	0.118	0.318	0.404	0.493	0.778				+0.660
10.	2.227		2.297	2.325	2.367				+0.140
	1.933	1.669	1.303	1.196	1.106				—0.827
	1.974	1.705	1.331	1.222	1.130				—0.844
	0.294		0.994	1.129	1.261				+0.967

Considering that the changes of the different ores due to oxidation and dissolving could only be investigated at the end of the experiment — on taking the equipment into pieces — in the course of the experiments the changes of the solutions visible by the naked eye where also observed in addition to the measurements.

The results of the measurement show that in sampling No. I. the pH also ranged between 1.78—1.80 in the case of ores and ore-mixtures but for mixture No. 9., which also exhibited in this case a relatively high — 1.88 — value. This mixture is mentioned because it was the solution in which the separation of iron hydroxide began for the first time to a great extent. This was followed by the solution circulating through mixture No. 10., the pH of which also showed a relatively quick shift and subsequently by the hydrolysis of No. 8., the change of the pH being less great than that of the aforementioned ones, however, relatively showing still a strong shift towards the weekly acidic character. Solution No. 7. merely exhibited a light yellowish colourization, whereas solution No. 6. remained quite clear. Hydrolysis could not either be detected in the solutions circulating through pure ores, at the most towards the end of the experiments a very slight yellowish colourization could be noticed in the solutions of tetrahedrite, sphalerite and galena. Among the pure ores the pH of the solution of tetrahedrite shows, as compared to the others a great change, the pH change of the sphalerite — and galena solutions is fairly similar, just as the change of the conductivity of their solutions also resembles to a great extent.

The change in conductivity is caused in the first place by the change of the free sulphuric acid content. The conductivity of the solutions diminish constantly to a smaller or greater extent. Of the pure ores the solution of chalcopyrite shows the smallest change, whilst the greatest decrease could be observed in the tetrahedrite solution, like in the case of the pH measurements the pH of this solution also rose to the greatest extent, at least is the case of pure ores. Among the mixtures at the first measurement the conductivity of No 9. was the lowest and at samplings I. and II. also this solution showed the greatest diminution, its pH being the highest. The subsequent decrease in order of magnitude could be observed in solution No. 10. the pH of which also remained lower than that of the previously mentioned ones, which was followed in sequel of order of magnitude by solution No. 8. The separation of the iron, occurring comparatively shortly after the starting of the circulation (it could already be observed at sampling III.) in solution No. 9., exhibited initially the greatest decrease in change of conductivity, and the greatest rise in change of pH, its free sulphuric acid content being also the lowest. The hydrolysis of the other solutions could be observed in the sequel mentioned above: solution No. 9. was followed by No. 10. and this by No. 8. in which solution, however, the extent of the separation of the iron soon exceeded that observed by the aforementioned two solutions. I. e. at the initial stage the sequel based on the conductivity measurements corresponds in these ore-mixtures with that based on the pH

measurements, which in turn is in complete agreement with the empirical fact, with the sequel in time of the hydrolysis of the solutions.

At the end of the experiment the iron content of the separated and sedimentated precipitate was: in solution No. 8. 4.317 g, in No. 9. 2.052 g, in No. 10. 0.4505 g Fe.

It can, however, not be stated that the hydrolysis of the solutions, the separation of the colloidal iron precipitate following the setting in of the hydrolytic equilibrium, the precipitation of the iron hydroxide as gel only depend upon the free sulphuric acid content, pH, conductivity of the solutions, i. e. that these only determine the processes running down in the solutions, as the solutions of tetrahydrate did not show any tendency to hydrolyse, although its conductivity already showed at the IV. sampling a greater decrease than solutions No. 8, 9., 10., its pH also being higher than that of No. 8. and 10. and its free sulphuric acid content remaining far lower than that of the aforementioned solutions. In this respect it should still be mentioned that the hydrolysis of the solutions and its great progress during our previous experiments could only be experienced in solutions circulating through ore-mixtures, whereas in pure ores, as in the mentioned tetrahydrate, if they also attained the different (pH, conductivity, sulphuric acid content) values, under which condition a strong iron separation could be observed in the solutions of the ore-mixtures, the hydrolysis did not set in, or only to a quite minimal extent colouring the solution very faintly, but did not precipitate an iron hydroxide gel. Thus the fact that an ore is alone or in contact with other ores does not only influence the solubility of the different ores — as will be still discussed later — but also plays a role in the processes running down in the solutions, as was seen in the case of the precipitation of gel iron hydroxide too. As, if only the pH, the conductivity, the amount of free sulphuric acid would determine the starting and extent of the hydrolysis of the solution a strong iron separation would have had in any case to be observed in the solution of tetrahydrate, owing to the reasons mentioned above. In the pyrite solution iron separation could not either be observed. At the same time the solution circulating through mixture No. 10. — consisting of tetrahydrate and pyrite — showed an intensive colourization directly after that of solution No. 9. and the separation of iron hydroxide started very soon. In the tetrahydrate solution ferrous iron dominated, whereas in solutions 8., 9., 10. ferric iron was predominant. The detailed examination of the conditions of the iron hydroxide separation are essential and will be dealt with in a later work, as the same separation of iron hydroxide gel can also be observed in nature leading to the formation of limonite deposits.

At the establishment of the dissolution of the ore, as well as at the setting up of the sequel the decrease of the free sulphuric acid content cannot only serve as a base, because at the simple dissolution of the ore the sulphuric acid diminishes and forms simultaneously owing to the oxidation, furthermore the ferric sulphate and copper sulphate also exert a dissolving action on the ores. The sequel can

rather be based on the comparison of the bound sulphate amounts of the solutions, although in this case it is also possible that one of the ores dissolves to a greater extent, than was observed by us on determining the bound sulphate quantities contained in the solutions, as the latter amount and its increase, respectively, can be diminished by the separation of insoluble sulphates, or as also occurs at the separation of native sulphur, e. g. in the case of sphalerite. In the solution itself different processes may run down, exerting an interaction and as the resultant of which the dissolution and oxidation, to a smaller or greater extent, of the different ores can be observed. Sphalerite demonstrates for example how difficultly these processes can be traced. The sphalerite from Herja used for our examinations contains fairly much iron, as pirrhotite. On the action of sulphuric acid $ZnS + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2S$ dissolves according to equation simultaneously, however, its pirrhotite content dissolves too according to $FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$ equation. Thus ferrous sulphate forms first which oxidises in the solution to ferric sulphate. The ferric sulphate may exert an action on sphalerite, as well as on the pirrhotite contained in the sphalerite according to equations $ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2FeSO_4 + S$, $FeS + Fe_2(SO_4)_3 = 3FeSO_4 + S$, respectively. However, in addition to these processes the sulphur hydrogen phate and process $Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = H_2SO_4 + 2FeSO_4 + S$ may run down. The formed sulphur may also oxidise further under certain conditions, or separate out as native sulphur. If we still take into consideration that the oxidation of the primarily formed ferrous sulphate can take place according to equations $12FeSO_4 + 6H_2O + 3O_2 = 4Fe_2(SO_4)_3 + 4Fe(OH)_3$, $4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$, respectively, as well as that the ferric sulphate can also undergo further changes according to reaction $Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4$, than it can, indeed, be seen, why it was stated above that the changes occurring in the free sulphuric acid content cannot alone serve as base for the establishment of the sequel of dissolution; what more, the changes of the bound sulphate content do not either provide a sure base for the establishment of the real sequel of solubility.

Some authors establish the sequel of solubility on the base of the determination of the amount of the sulphur hydrogen formed at the simple dissolving of the ore in unit of time. If only the first reaction would have to be taken into account, e. g. when on the action of sulphuric acid only zinc sulphate and sulphur hydrogen or in the case of pirrhotite ferrous sulphate and sulphur hydrogen form then at the establishment of the sequel of solubility either the decrease of the amount of free sulphuric acid or the increase of the bound sulphate content, as well as the quantity of formed sulphur hydrogen could serve as a base. Actually, however, this is not the case, the primary process is not stable, not final, the changes go on, the first reaction is followed by many others; what more the processes can run down parallel influencing one another as was outlined above. Therefore, at the setting up of the sequel of solubility and of oxidation the changes reflecting the summarization of the processes running down in the

course of the examination, which could also be measured, served as bases. Fig. 2. illustrates the decrease of the free sulphuric acid content between the I. and VI. measurements expressed in SO_4 g/l, as well as the rise detected in the total sulphate content of the solution during the same time also expressed as SO_4 g/l. The figure reflects the tendency to dissolve and oxidise of the different ores and ore-mixtures, respectively, well. The sum of the two changes provides the base for the establishment of the sequel of solubility, whereas the sequel of the oxidation can be established by virtue of the change in the total content.

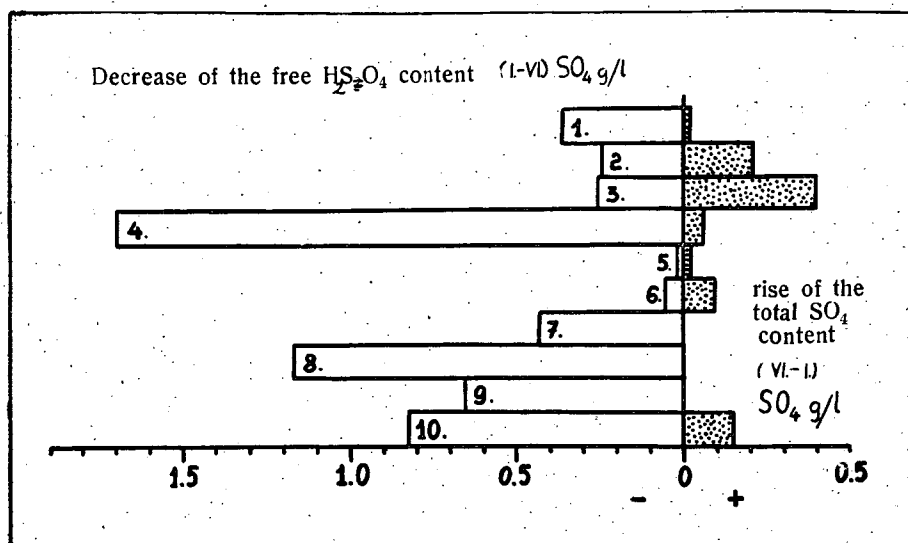


Fig. 2.

The above mentioned establishments served to set up a decreasing solubility sequel for the ores and ore-mixtures, respectively, examined:

„pure ores“:

tetrahedrite, pyrite, sphalerite, galena, chalcopyrite,

ore-mixtures:

8.	10.	9.	7.	6.
galena	tetrahedrite	tetrahedrite	galena	pyrite
chalcopyrite	pyrite	chalcopyrite	chalcopyrite	chalcopyrite
pirrhote		pirrhote	sphalerite	sphalerite

It should be mentioned that in the solutions of pure ores in which hydrolytic processes do not occur, the same sequel is obtained on the base of the changes of the pH values.

On the other hand, from the point of view of decreasing oxidation the following sequel can be established.

„pure ores“:

pyrite, sphalerite, tetrahedrite, chalcopyrite, galena,

ore-mixtures:

10.	6.	7.	8.	9.
tetrahedrite pyrite	pyrite chalcopyrite sphalerite	in the course of the examination no change could be observed in the total sulphate content of the above mixtures.		

At the establishment of the sequel reflecting the tendency of oxidation the change occurring in the increase of the total sulphate content of the solution served as base because the total sulphate content only increases if the sulphur contained in the sulphide ore is oxidised to sulphate. Thus on observing an increase of the total sulphate content, oxidation of the sulphide ore must be taken into account.

According to the literary data the relatively decreasing solubility sequel in aqueous solution is: sphalerite, ..., chalcopyrite, pyrite, galena, ...

Wells (5) examined the solubility of several ores in N/20 sulphuric acid. This normality corresponds approximately to the sulphuric acid concentration of the solution with which the experiments were started. He established the following solubility sequel for the ores examined by him: pirrhotite, sphalerite, galena, chalcopyrite, arsenopyrite, marcasite, pyrite. The results of experiments of *Nishihara* (6) in N/8 sulphuric acid given the following sequel: pirrhotite, tetrahedrite, galena, sphalerite, chalcopyrite, arsenopyrite, marcasite, pyrite. It should be mentioned that *Nishihara* carried out similar experiments in ferric sulphate solution obtaining for the above ores the following sequel: pirrhotite, tetrahedrite, galena, arsenopyrite, sphalerite, pyrite, enargite, marcasite, chalcopyrite. *Allen* (7) also performed the same investigation with ferric sulphate solution on fragments taken probably from another deposit and established for their solubility the following sequel: chalcocite, bornite, pyrite, marcasite, covellite, sphalerite, chalcopyrite. The latter two series are only mentioned to demonstrate what an essential role the differences of the reacting solution, as well as the impurities of the various ores, — which is comprehensive in the case of fragments from different deposits — play in the variations which can be observed in the solubility sequel).

In general the sequel set up by us is in good agreement with the experimental results obtained in N/20 sulphuric acid, respectively, of *Wells* and *Nishihara* the only difference being that the pyrite used by us — as contrasted with the literary data — shows a strong tendency to dissolve and oxidise. The significant influence exerted by the size of the granules and the impurities on the solubility and oxidation of the ores should be pointed out. Our pyrite sample was composed of far smaller granules than the others and a very fine ore-powder adhered to them. Thus owing to the quality of the surface and the size of the granules it dissolved and oxidised to a greater

extent than in the case of samples consisting of larger granules. In addition the pyrite contained chalcopyrite impurities, the copper content of the ore was 2,10 per cent corresponding to 6,06 per cent of chalcopyrite which fact plays also a more significant role than the differences in size of the granules. Concerning the effect of the impurities on the solubility it should be noted that according to *Rosenkränzer's* (8) statement sphalerite dissolves more rapidly than galena the more rapidly the greater the iron content of the sphalerite. Our sphalerite being from Herja contains relatively much iron (14,66 per cent) and actually dissolves comparatively more readily than galena. This fact may explain the difference is sequel found by Wells and Nishihara.

It can already now be pointed out that on the base of considerably many quantitative examinations much data are available with respect to the dissolution and oxidation of the different sulphide ores, which data also generally are in good agreement. However, not only the manner how the different pure ores dissolve and oxidise, but rather these conditions, in relation to a certain type and mineral association of a sulphide ore deposit should be dealt with. It could also be seen by virtue of the literary data, as well as our own examinations, that if the results are also mostly in accordance, essential differences can also be detected. For example, both in the present investigations and on the base of the literary data it can be stated that chalcopyrite belongs to the less soluble sulphides. On the other hand, it could actually be experienced that in general the copper ores dissolve to a fairly great extent, which has also been shown by the examinations of the mining waters mentioned above, in which the mean value of the 42 mining water analysis from the sulphide deposits demonstrated that the water contains 11,53 per cent copper expressed in per cents of the dissolved salts, whilst simultaneously the Zn content was 0,53, the Fe 2,41 and the total $Co + Ni + Cd + Pb$ amounted only to 0.01 per cent. The present examination also proved that the solution circulating through the 300 g. pure chalcopyrite contained at the end of the experiment a total amount of 2,9 mg/100 ml. copper, whereas in the solution circulating through 300 g. pyrite containing 6,06 per cent of chalcopyrite (corresponding to a total amount of 21,81 g. chalcopyrite) 27,6 mg./100 ml. copper could be detected. Namely in addition to the systematical investigation of the behaviour of pure ores — that is to say in so far as natural quite pure ores occur — the investigation of the interaction between the different ores and their environment is very important corresponding to the conditions of the various mining districts, thus rendering it possible to interpret the oxidation and decomposition of the different sulphide ore-deposits. Therefore at the preliminary experiments mixtures were used and our detailed investigations will also be continued according to this trend. Hence, the deviation of the behaviour of our pyrite from the literary data is only an apparent one, because really speaking it was its chalcopyrite impurities which is consequence of its contact with pyrite dissolved to a very great extent. If the pure chalcopyrite was the least

soluble of the examined pure ores and on coming into contact with pyrite yet the chalcopyrite dissolved more readily, then in the sequel of solubility pyrite follows chalcopyrite thus the sequel established by us and that described in the literature is truly in good agreement.

Already *Gottschalk and Buehler* (9) established that in the case of two ores being in complete contact with each other, that having the higher potencial is protected against solution, whereas that having a lower potencial dissolved to a greater extent than if it stands alone. According to *Rechenberg* (10) the potencial of the ores investigated by him are as follows: pyrite 658 mV, chalcopyrite 558 mV and sphalerite 459 mV (he used sphalerite containing 0,13 per cent iron as comparing electrode at the measurements and calculated the results to hydrogen electrode denoting exactly the composition of the solution he used at the measurements as well). Simultaneously he also measured fragments originating from other deposits and obtained the following data: pyrite 540 mV, chalcopyrite 453 mV, sphalerite 181 mV. The latter contained 3,46 per cent iron. In the latter series there were not only shifts in the values, but the potencial sequel of the series also changed. Sphalerite containing more iron showed a smaller potencial and on coming into contact with ores higher up in the sequel dissolved to a greater extent just owing to the potencial difference. This statement was also supported by *Rosenkränzer* and our experimental results yielded the same data concerning sphalerite.

It can be seen therefore that small deviations in the impurities result in significantly different solubility conditions. This fact supports our assumption that though it is necessary to investigate the behaviour of the various ores, however, the greatest stress must be put on the study of the conditions of interaction, and of the oxidation and solubility of the mineral associations dominating and characterising a mining district.

Thus on the base of the work of the author mentioned above the question arises if it is suitable to speak of the sequel of potencial of ores in general, as also according to the authors (10) establishment mechanical or isomorphous impurities, or differences in the chemical composition, can cause essential deviations. If samples from the same ore deposit are investigated no significant differences can be detected in the potencial series on carrying out the examinations in solutions of either acid (pH 4) or basic (pH 9) character; however, essential deviations in value, and what more in the sequel could be observed when ores originating from other mining districts were similarly investigated. On the other hand, the deviation of the sequel results in the ores behaving differently from the point of view of dissolution.

On the dissolution ferrous sulphate forms primarily which may oxidized to ferric sulphate, and this in turn on the action of sulphur hydrogen, arising in the course of the solution, or through that of the fresh sulphides can again be converted to ferrous sulphate. Considering that it was in any way contemplated to determine the iron contained in the solutions, simultaneously the amount of ferrous and ferric iron, respectively, was also estimated.

Table 4.

The change of the content of ferrous (a), ferric (b), as well as the total iron (c) contained in the solutions:
Fe mg/100 ml

	III.			IV.			VII.		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
1.	0.48	7.42	7.90	1.90	10.4	12.3	3.8	23.3	27.1
2.	0.18	8.42	8.60	0.7	11.9	12.6	0.5	25.3	25.8
3.	0.20	4.7	4.9	1.70	3.2	4.9	2.4	37.2	39.6
4.	5.72	4.08	9.80	11.6	0	11.6	65.6	13.8	79.4
5.	0.10	3.3	3.4	1.2	7.3	8.5	0.7	1.01	10.8
6.	0.1	4.7	4.8	1.05	7.3	8.35	1.05	18.05	19.1
7.	0.1	9.7	9.8	2.05	14.75	16.8	11.0	39.4	50.4
8.	0.25	10.6	10.85	12.40	0	12.40	28.05	72	100.5
9.	0.52	9.5	10.02	12.10	0	12.10	27.5	51.9	79.4
10.	0.35	8.93	9.28	3.0	6.10	9.10	0.9	59.4	60.3

The change of the manganese content of the solutions was investigated. If it was also not yet possible to establish a correlation between the change of the ferrous and ferric content of the solutions and the dissolution and oxidation of the ores, yet the comparison of the changes of the manganese and iron content of the solutions showed clearly that the separation of the adjacent iron and manganese in the ores takes place in the same manner during the decomposition as in the case of the sulphide ores, and in that of the carbonates, or silicates. The manganese dissolves earlier than the iron, it is maintained over a longer period in solution and is transported in this state, whereas the iron dissolves later and separates out first, thus the originally

adjacently occurring iron and manganese are also separated spatially and in time in the course of the secondary cycle.

Table 5.
The change of the manganese content of the solutions.
Mn mg/100 ml.

	I.	II.	III.	V.	VI.	VII.
1.		1.261	1.581	2.171	2.363	2.700
2.	0.312		0.642	0.667		1.000
3.	0				0	0
4.	0.104		1.167	3.544	4.135	4.500
5.				00.38	00.44	0.160
6.	0.147		0.255	0.315		0.710
7.	0.295		0.529	0.538	0.608	0.900
8.	0.139	0.243	0.337	0.340		0.760
9.	0.512		1.372	2.171	2.293	3.000
10.	0.326		1.160	2.328	2.703	3.300

On contemplating the change in time of the manganese and iron content of the solution it can immediately be seen that in general the greater part of the change of the manganese content, estimated between the first and last measurements, fell into the first part of the series of experiments, while in the case of the iron content it rather fell into the last period.

On considering the curves showing the change in time of the manganese content the strong resemblance between curves No. 4. and 10. and No. 2. and 6., 7., 8. is striking. It is particularly pronounced in the latter curves. This similarity is due to the fact of the manganese content of the solutions of the mentioned ores and ore-mixtures, respectively, changing in the same proportion, if the differences of order of magnitude are not taken into consideration.

The change of the manganese content of solution No. 10. is very similar to that observed in solution No. 4. Thus the conclusion can be drawn that the manganese content of solution No. 10. was furnished by the dissolution of tetrahedrite and that tetrahedrite dissolved in the first place in the ore-mixtures mentioned above. On the other hand, the ratio of the change in the solutions of the ore-mixtures No. 6., 7., 8. corresponds to that observed in the solution of pure sphalerite. Thus it can also be assumed that the manganese content of these solutions is due to the dissolution of the sphalerite contained in the ore-mixtures, the more so since mixtures. No. 6. contained in addition to sphalerite also pyrite — not containing any manganese — and chalcopyrite, which contained very minimal amount of manganese, however, at the end of the series of experiments chalcopyrite did not show any signs of dissolution its surface was quite intact.

Sample No. 7. contained besides sphalerite also chalcopyrite and galena, the latter contained a considerable amount of sphalerite as

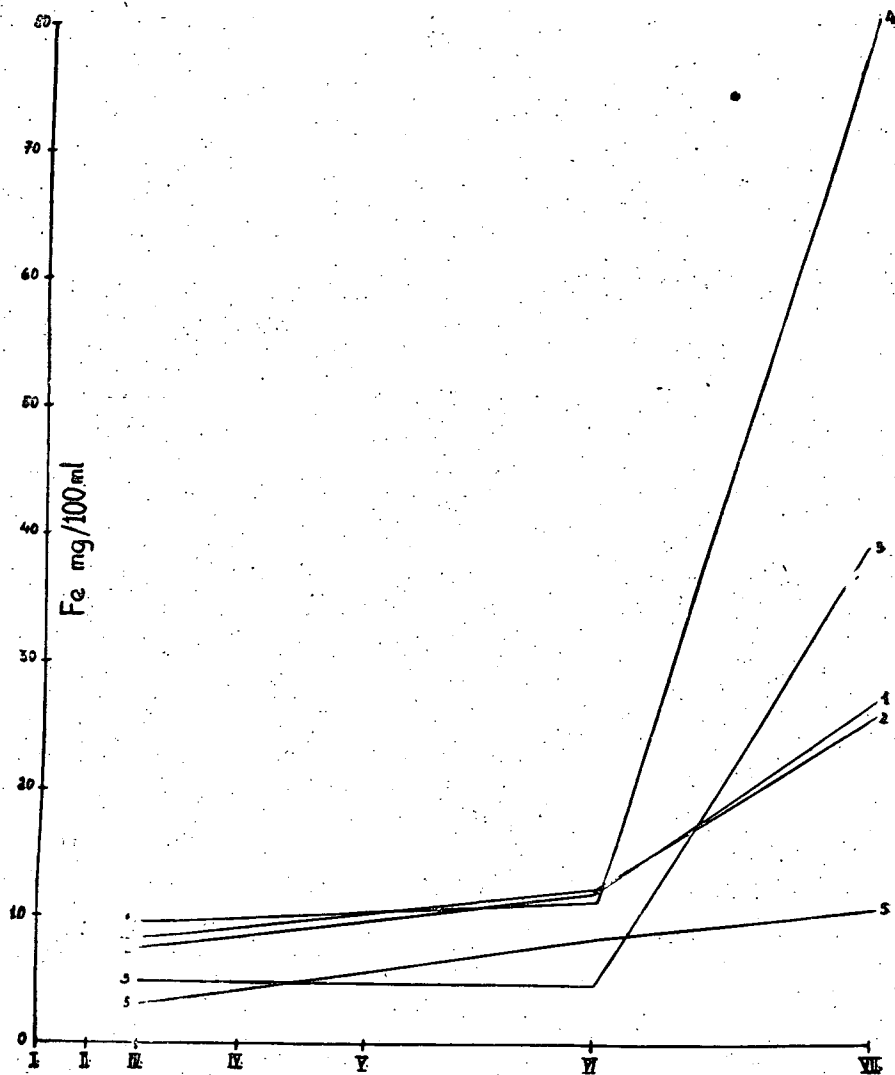


Fig. 3.

The change of the iron content of solutions No. 1—5.

mechanical impurities. The solution of pure galena contained relatively amount of manganese, which exceeded that contained in the solution of pure sphalerite. In this case on the other hand, the manganese content of solution No. 7. does not increase, not even exceeding that contained in the solution of pure sphalerite, the charge being quite identical with that observed in the case of sphalerite. Thus it must also be established that owing to the mutual contact galena was pre-

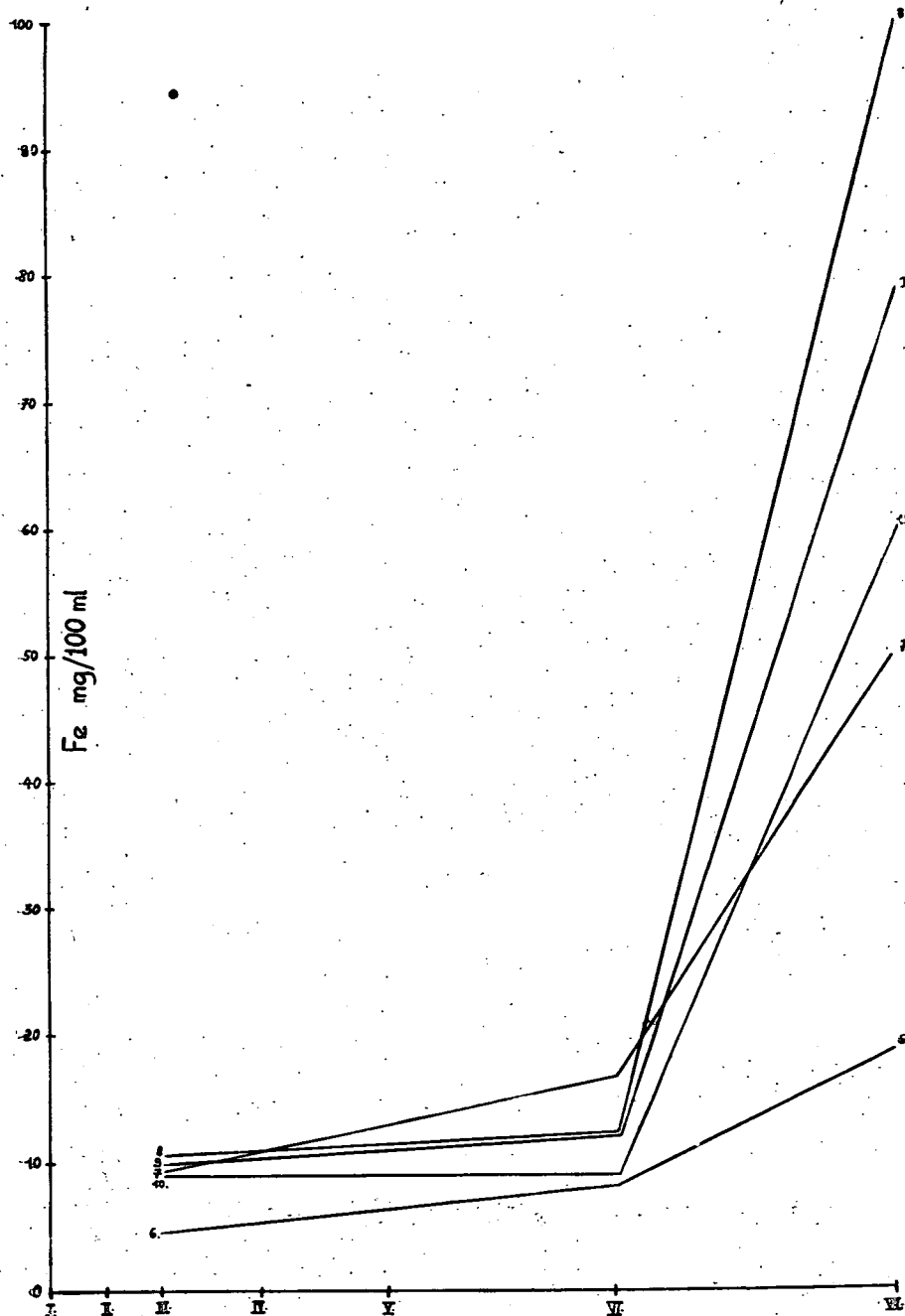


Fig. 4.

The change of the iron content of solutions No. 6-10.

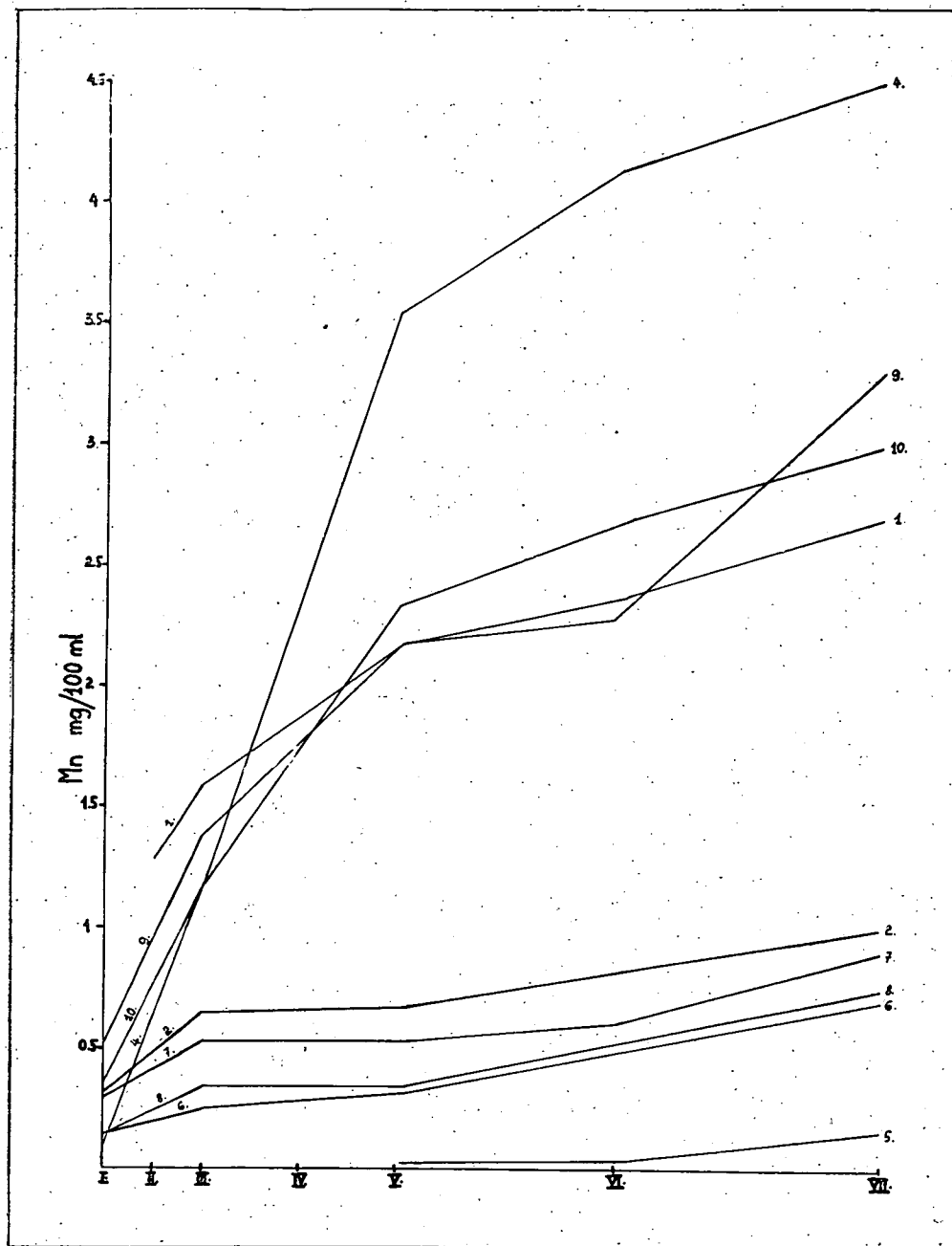


Fig. 5.

The change of the manganese content of solutions.

tested against dissolution and hence rather the sphalerite dissolved furnishing the manganese content of the solution.

At the end of the examination chalcopyrite was also quite intact. The comparatively high Zn content of the solution also points to the vigorous dissolution of sphalerite, at the last measurement it was 21.9 mg Zn/100 ml.

Solution No. 8. did not contain sphalerite any more, merely galena containing as mechanically impurities sphalerite, the latter being in close contact with galena furnished the manganese content of the solution.

The Fe, Mn, Zn, Cu content of the solutions were also determined from the last sampling.

Table 6.

The Fe, Mn, Zn, Cu content of the solutions (mg/100 ml).

		Fe	Mn	Zn	Cu
1.	Galena	21.7	2.7	20.2	—
2.	Sphalerite	25.8	1.0	36.9	in trace
3.	Pyrite	39.6	—	—	27.6
4.	Tetrahedrite	79.4	4.5	—	7.1
5.	Chalcopyrite	10.8	0.16	—	2.9
6.	Pyrite Chalcopyrite Sphalerite	19.1	0.71	1.6	11.6
7.	Galena Chalcopyrite Sphalerite	50.4	0.90	21.9	0.5
8.	Galena Chalcopyrite Pirrhote	100.5	0.76	in trace	0.8
9.	Tetrahedrite Chalcopyrite Pirrhote	79.4	3.00	—	4.2
10.	Tetrahedrite Pyrite	60.3	3.30	—	16.0

As can be seen though galena contained sphalerites as mechanical impurity, the amount of this sphalerite being therefore manifold less than that of the pure sphalerite of sample No. 2., yet the amount of zinc is more in the solution of galena than half of the zinc quantity of the solution of the pure sphalerite, i. e. when the sphalerite is in close contact with galena it undergoes a far more vigorous dissolution

than alone. The iron content pro liter in the solution of pure galena corresponds to 0,426 g. FeS , its zinc content to 0,301 g. ZnS , whereas the iron content of the solution of pure sphalerite corresponds pro liter to 0,406 g. FeS , its zinc content to 0,549 g. ZnS .

The significant action exerted by direct and close contact of the ores on the dissolution could be also observed in the case of the other ores. The copper content of the quite pure solution of chalcopyrite corresponds to 0,0836 g. $CuFeS_2$ pro liter, while the copper content of the solution of pyrite (No. 3.) contained 6,06 per cent chalcopyrite as mechanical impurity corresponding to 0,7969 g. $CuFeS_2$ pro liter, i. e. in the case of a close contact between pyrite and chalcopyrite, the chalcopyrite decomposes to a great extent. Mixtures No. 6., 7., 8., 9. also contain chalcopyrite, however, the chalcopyrite granules contained in them remained quite fresh. The chalcopyrite content of the solution of these mixtures may derive from the other minerals of the mixtures, in these mixtures chalcopyrite was protected against solution having a higher potencial than the other minerals. Although in mixture No. 6. the chalcopyrite granules added to the mixture remained quite fresh the copper content of the solution was after all relatively high, 11,6 mg/100 ml. However, the mixture also contained pyrite containing as mentioned above 6,05 per cent of chalcopyrite, thus the contact between the pyrite and chalcopyrite, was very close. This fact shows that in addition to the contact brought about by the mining-water — essentially an electrolyte solution — the role of a complete contact like that existing between an ore and its mechanical or isomorphous impurities, or one as can also be found in the case of an ore lode, is far more important. This is illustrated by the zinc content of the solution of mixtures No. 6. and 7. These mixtures contain sphalerite in the same proportion, yet solution No. 6. contains only 1,6 mg/100 ml Zn and the copper content in turn amounts to 11,6 mg/100 ml, whereas solution No. 7. already contains 21,9 mg/100 ml Zn, its copper content in turn only being 0,5 mg/100 ml. Though in mixture 6. the potencial of the sphalerite is lower than that of the other ores, thus it ought to dissolve to a far greater extent, yet its contact with the other ores is by far not so complete than that between the pyrite and chalcopyrite contained in the former, if also only in a minimal amount as mechanical impurity. Thus in the first place the chalcopyrite dissolved furnishing the copper content of the solution. The pure chalcopyrite added to the mixture did not show any dissolution. On the other hand, mixture No. 7. also contained beside pure sphalerite galena impurified with sphalerite, thus the vigorous dissolution of sphalerite is comprehensive.

On concluding the first part of the series of experiments the minerals exposed to the action of the sickering solution were also examined, as to what changes could be observed on their surfaces and what kind of secondary minerals had formed.

The most conspicuous change could be observed in the case of galena and sphalerite. The surface of all the galena fragments are incrustated with a layer of cerussite. Either tiny crystals form a

uniform crystalline crust on the surface of the ore, in which case the shapes of the single crystals cannot even be detected under high magnification, only single platelets glistening up, or tiny crystals, 0.02—0.1 mm in size, transparent, mostly tabular, according to (010), are deposited directly on the galena, or on the crystalline crust mentioned above, respectively. (Fig. 6.)

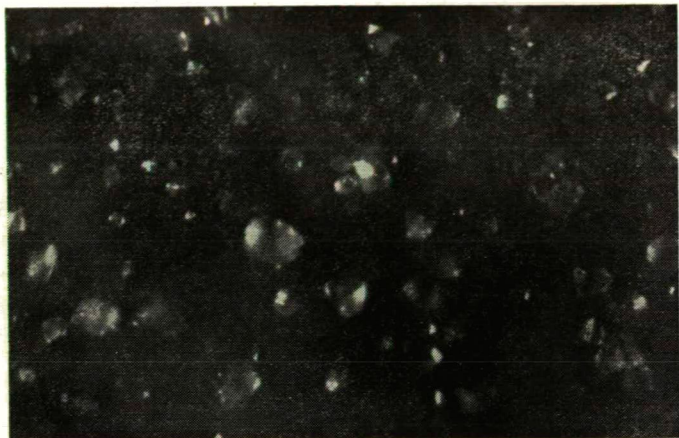


Fig. 6. Crystals of cerussite on galena.

The tabular crystals on the single hexahedron surface of galena are all oriented, the larger of them formed through the oriented intergrowth of numerous tiny crystals, the glistening of their identical platelets occurs simultaneously. These cleavage surfaces of the galena are oriented in the direction of the sickening solution, the growing cerussite crystals developed in the direction of the slightest resistance with brightly glimmering faces of the first and third order prisms. On another surface of the same galena cleavage hexahedron, which surface is situated in the shadow of the flow the solution, the crystals are thicker tabular, each crystal forms an individual, there is no oriented intergrowth and they are placed arbitrarily. Thus the habit of the crystals separating out from the following solutions is influenced to a great extent by the fact of them developing on a surface situated in the direction of the flow, or on a plane in the shadow. It is deemed of interest to carry out further investigations concerning the differences observed on the habit of the cerussite crystals which can be attributed to the influence of the flowing solution.

On some of the galena samples a few cerussite crystals could be detected, on which the faces (100) and (010) were developed in equilibrium, the form (110) could be seen as narrow bands, the crystal was terminated by the platelets of the unit pyramide. On dissolving the tiny cerussite crystals, their negative can be seen impressed in the galena.

In the fine fissures of certain galena samples antimonite needles could be observed. On these samples the fanlike, sheathslike crystal groups of valentinite, showing a pearly luster, may be detected.

The cleavage surfaces of black sphalerite crystals from Herja containing some galena and pyrite as mechanical impurities are incrustated with a thin bluish, or thicker yellowish pearly lustreous film (Fig. 7.).

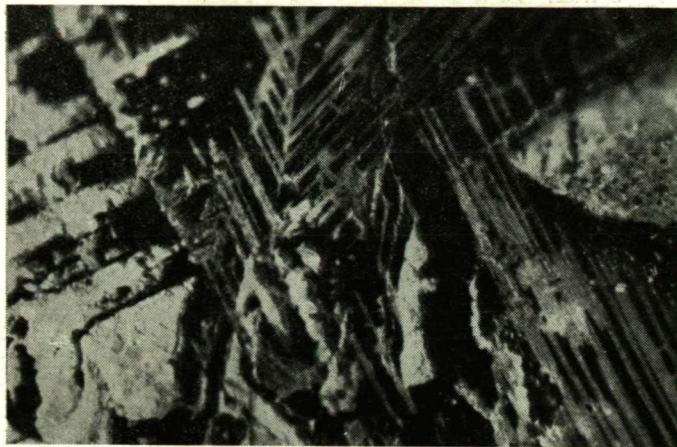


Fig. 7. Separation of sulphur along the twin lamellae of sphalerite.

The film is formed of sulphur. Its separation always starts along the twin lamellae and when the separation advances the whole surface becomes coated. The initial separation of sulphur along the twin lamellae shows very well that the sphalerite fragments are polysynthetic twin crystals.

On removing the sulphur coating the silky glimmering etched surface of the attacked ore is well visible. On the thin sulphur film the tiny unit pyramidal crystals of the sulphur 0.01—0.02 mm. in size showing a diamond luster, can be found, which frequently exhibit parallel intergrowths (Fig. 8.).

It is interesting to note that the sulphur crystals always show an identical orientation, axis *c* is parallel to the direction of the flowing solution.

On the samples of sphalerite the thin needles of gypsum elongated according to axis *c* can be sometimes observed.

The galena crystals contained as mechanical inclusions in sphalerite are also covered with cerussite like the pure galena samples mentioned above. On the pyrite crystals contained as mechanical inclusions in sphalerite as well, a coating could never be detected, however, the crystal faces were slightly attacked. Where the three ores — sphalerite, galena, pyrite — are in contact the sphalerite is coated with a thin sulphur film, galena with a cerussite crust, whereas pyrite glimmers with a silky luster.

The pyrite granules are covered on some points with iron hydroxide, on others there were no visible changes.

The surface on chalcopyrite is coated with a very thin dark indigo-blue film which already disappears on gentle rubbing. It consists most likely of covellite. On the places where the glass tube was surrounded by a tin ring, thus where the chalcopyrite contained in the tube was not exposed to light the colour of the coating is far darker, nearly black.

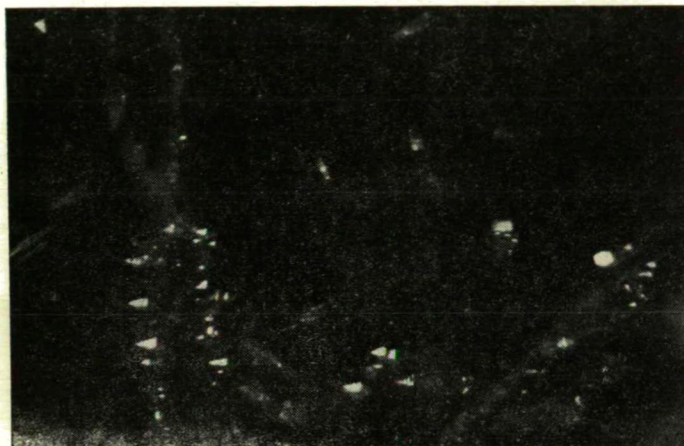


Fig. 8. Oriented crystals of sulphur on sphalerite.

On the fragments of tetrahedrite a lighter coating, less pronounced than that of chalcopyrite, could be observed, however, the coating appeared only in patches. The siderite granules contained in tetrahedrite as mechanical inclusions dissolved to a great extent, on their surface and along their cleavage direction iron hydroxide separated out staining the siderite granules rust-coloured.

The minerals of the ore combinations showed in general the same changes as the more or less pure ores, having been exposed to the action of the mining-water. Chalcopyrite is an exception it remains in every mixture quite fresh. On the surface of the sphalerite contained in the mixtures the sulphur separation is not so great. The tetrahedrite granules are also irised tarnished in ore combinations. In the mixtures the surface of the pyrrhotite granules is everywhere covered with iron hydroxide.

On the minerals used for the examinations in the course of the laboratory experiments the following secondary minerals form: cerussite, native sulphur, valentinite, gypsum, covellite, $Fe(OH)_2$.

In the course of further examinations the solubility and oxidation conditions of an ore combination corresponding to the mineral association of Reesk will be investigated. Furthermore, the influence of the manganese- and copper sulphate content of the solutions on the oxidation of their ferrous sulphate content will also be examined.

REFERENCES:

1. *H. Schneiderhöhn*: Die Oxidations- und Zementationszone der sulfidischen Erzlagertstätten. Fortschritte der Min. Krist. Petr. Bd. IX, 1924.
2. *Sz. Sz. Szmirnov*: Zona okiszenija szulfidnűch mesztorozsdenij. Akademija Nauk SzSzSzR, Moszkva, 1951.
3. *W. F. Meissner*: Chemischer Handatlas, Berlin, 1931.
4. *W. H. Emmons—G. L. Farrington*: A comparison of waters of mines springs. Econ. Geol. 1913. Bd. 8.
5. *R. C. Wells*: Electrochemical activity between solution and ore. Econ. Geol. 1913 Bd. 8.
6. *G. S. Nishihara*: The rate of reduction of acidity of descending waters by certain ore and gangue minerals and its bearing upon secondary sulphide enrichment. Econ. Geol. 1910. Bd. 5.
7. *E. T. Allen*: The mineral sulphides of iron. Amer. Journ. Sci. 1912. Vol. 33.
8. *F. Rosenkrünzer*: Über die Geschwindigkeit der Auflösung von Bleiglanz und Zinkblende in verd. H_2SO_4 . Z. anorg. Chemie, 1914. Bd. 87.
9. *V. H. Gottschalk—H. A. Buehler*: Oxidation of sulphides. Econ. Geol. 1913. Vol. 8.
10. *H. Rechenberg*: Untersuchungen über die elektrochemische Spannungsreihe der Erzminerale. Neues Jahrb. f. Min. Monatshefte Abt. A. Jahrg. 1951. H. 4.

Contributions from the Mineralogical and Petrographical Institute of the University of Szeged, Hungary, 1951.

A Maros és Tisza lebegtetett hordalékának ásványtani és vegyi vizsgálata

DR. MEZŐSI JÓZSEF — DONÁTH ÉVA

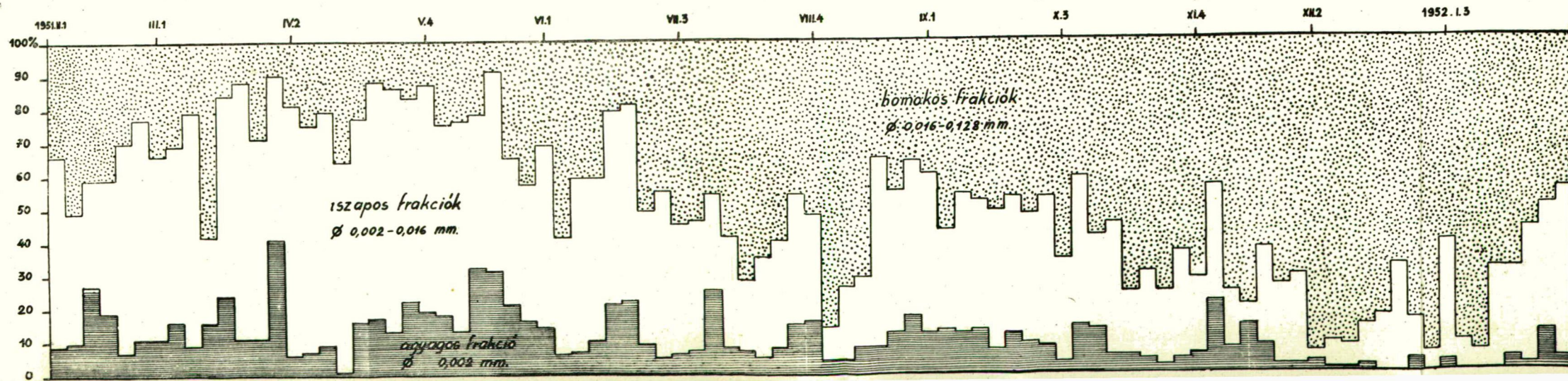
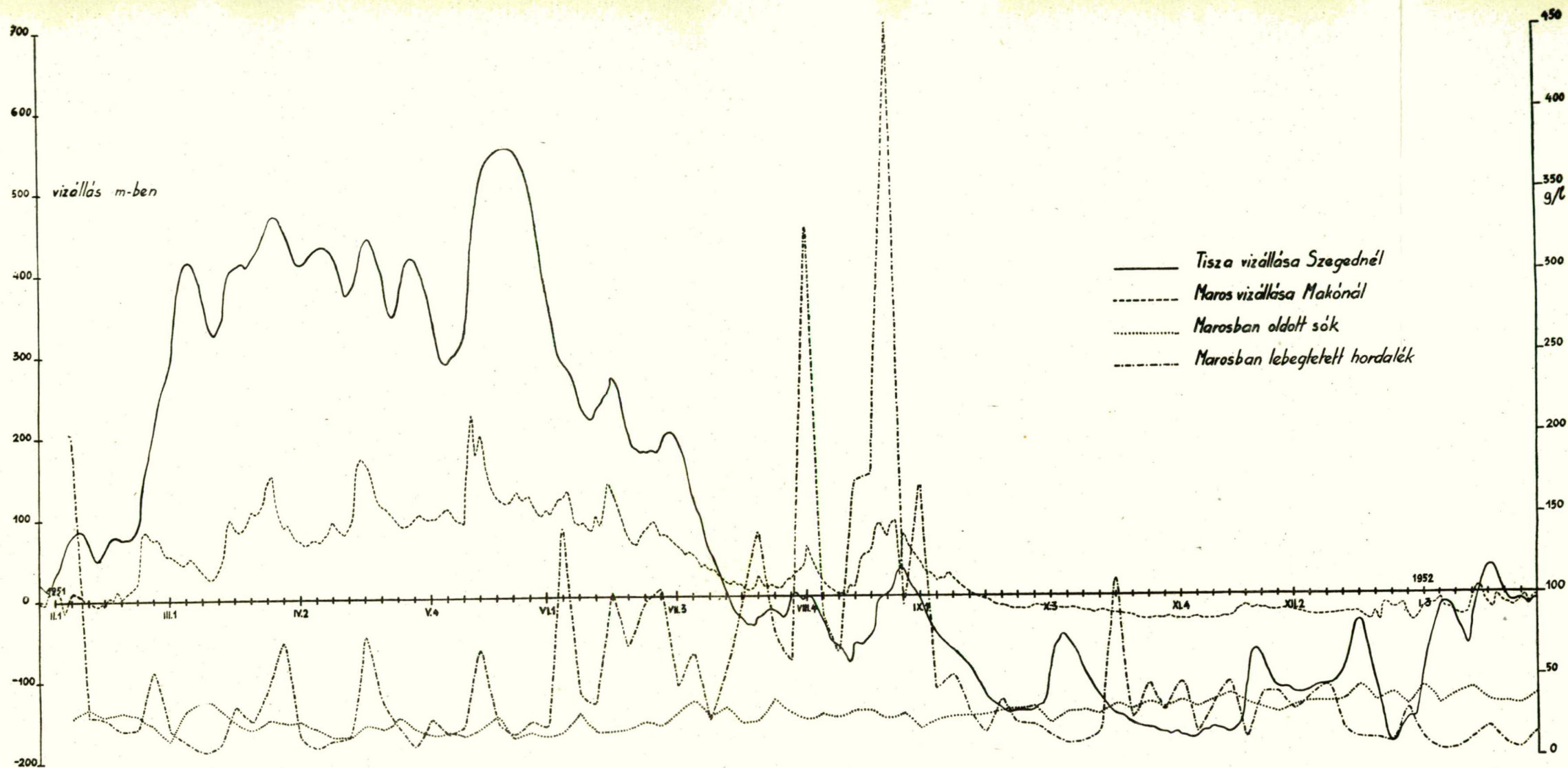
Magyarországi folyóvizekben lebegtetett hordalék méréseket a *Dunán* BALLÓ MÁTYÁS (2), TAKÁTS TIBOR (17), a *Tiszán* PASTEINER REZSŐ (11), MIHÁLTZ ISTVÁN (10), MADOS LÁSZLÓ (9), BOGÁRDI JÁNOS (4), a *Körösön* és *Hortobágyon* ugyancsak MADOS LÁSZLÓ (9), a *Sajón* BOGÁRDI JÁNOS (5), végeztek. Nagyobb részt mennyiségi mérések történtek. BALLÓ és TAKÁTS a lebegtetett hordalékot kémiai szempontból is megvizsgálták.

A részletes vizsgálat elsősorban a *Marosból* négy naponként vett vízminták lebegtetett hordalékával történt. A mintákat a torkolat felett kb. 800 m távolságra vettük. A vízminták vétele nem a használatban lévő vízmintavevő készülékkel történt, mivel ilyen nem állott rendelkezésünkre.

A hordalék keletkezése szempontjából a vízrajzi adatokon kívül ismernünk kell a vízgyűjtő terület földtani felépítését, topográfiai viszonyait. Fontos a csapadék eloszlása, nagysága, a hőmérsékleti viszonyok. A Maros áttörve a Kelemen hegységet, kilép a harmadkori rétegekkel fedett Erdélyi Medencébe. Itt nagyrészt olyan területen folyik végig, mely a vizet nem, vagy csak igen kis mértékben engedi át. Ezen a területen tehát nem kell számolnunk azzal, hogy lényeges vízvesztéség volna, de azzal igen, hogy lebegtetett hordalékának nagy részét lerakja. Nem minőségi, hanem mennyiségi változás fog bekövetkezni, ami a folyó eséséből magyarázható. Dévánál áttöri a kristályos palazónát, majd az Erdélyi Érchegység mezozoós és harmadkori képződményei mellett, néhol rajtuk folyik. Kiérve az Alföldre, kanyargóssá válik, ezáltal a már egyszer lerakott, legtöbbször fracionált üledékbe vágja be magát. Ezáltal a hordalék minősége is megváltozik. A lebegtetett hordalék minősége tehát igen heterogén lehet éppen azért, hogy a Maros változatos földtani felépítésű részeken folyik keresztül.

Az 1. ábrán feltüntettük a Maros oldott sóinak és lebegtetett hordalékának összes mennyiségét, a Maros és Tisza vízállását, mert jelen esetben a hordalék mennyiségét csak a két vízállás függvényében lehet együttesen vizsgálni és végül feltüntettük, hogy a lebegtetett hordalékanyag hány százaléka homokos-, (0,016—0,128 mm átmérőjű szemek), hány százaléka iszapos-, (0,002—0,016 mm) és hány százaléka agyagos frakció (0,002 mm-nél kisebb átmérőjű szemek).

Az *oldott sók* mennyiségének változása sokkal kisebb határok között ingadozott, mint a lebegtetett hordaléké. Legkisebb értékek tavasszal voltak, amikor a Maros és a Tisza magas vízállású volt. Legmagasabb értéket télen ért el, ekkor a Maros és a Tisza vízállása igen



alacsony volt. Általában érvényesült, hogy magas vízállás mellett kevesebb az oldott só tartalom, felhígult a Maros vize, alacsony vízállás mellett viszont magas az oldott só tartalom, növekszik a koncentráció. A Marosban az oldott sók mennyisége a téli időszakban a lebegtetett hordalék mennyiségéhez képest néhány esetben igen tekintélyes mennyiségű, sokszor annak 8–10-szerese volt.

A *lebegtetett hordalék* mennyiségének növekedése általában a vízállással kapcsolatos. A lebegtetett hordalék maximuma legtöbb esetben nem esett össze az árhullám tetőzésével, néha korábban, máskor később következett be. Ennek oka abban keresendő, hogy a Tisza víztömege nagy befolyással van a Marosra. Ha a Maros alacsonyabb vízállású, mint a Tisza magas vízállás idején, akkor a Maros szinte visszafelé folyik, vagy legalább is igen nagy mértékben lecsökkenti a Maros sebességét és emiatt a lebegtetett hordalék mennyiségében eltolódás állhat elő. A Tisza alacsony vízállása idején viszont mintegy elszívja a Maros vizét. A nyári árhullám nagyobb lebegtetett hordalék-mennyiséget szállított, a maximum is augusztusra esett. A töménység legkisebb az őszi és téli hónapokban.

Az időjárás, szél és helyi csapadékviszonyok is befolyásolják a lebegtetett hordalék mennyiségét. Sajnos meteorológiai adatok a Szegedi Tudományegyetem Földrajzi Intézetének szivességéből csak helyi viszonylatban állottak rendelkezésünkre. A lebegtetett hordalék mennyiségét a helyi zivatarok nagyban befolyásolják, melyet már korábban TAKÁTS (17) is megállapított a Duna lebegtetett hordalékával kapcsolatban. Általában, mint tudjuk a lebegtetett hordalék mennyisége a vízállás függvénye, azonban az 1. ábra ettől eltérő értékeket is mutatott. Így február hó 5-én, a Maros alacsony vízállással apadt, a Tiszán alacsony vízállással egy kis árhullám tetőzött, a hordalék mennyisége szokatlanul magas volt. Ekkor Szeged környékén DK-i és DDK-i irányban 3–4-es erősségű szél volt, mely a folyót éppen alacsony vízállása miatt erősen felkavarta és az erős hullámozás következtében igen sok anyagot tudott magában tartani.

Július hó 23-án ugyancsak 4-es erősségű szél következtében a lebegtetett hordalék mennyisége hirtelen felemelkedett. Augusztus hó elején és a hónap második felében a lebegtetett hordalék mennyiségének kiugrásánál a szél kisebb szerepet játszott, azonban nemcsak Szegeden, hanem a Maros vízgyűjtő területének nagy részén, elsősorban az alföldi szakaszon zivatarok voltak sok csapadékkal és az árterületről, valamint a homokos, strandos részokről nagyon sok anyag került a folyóba. Ekkor érte el a Maros lebegtetett hordalékának maximumát: 4,53 g/l, ami összehasonlítva az átlagos lebegtetett hordalék mennyiséggel (0,42 g/l), igen magas érték. Hogy elsősorban parti bemosott anyagról van szó, mutatja az is, hogy a lebegtetett hordaléknak kb 45%-a 0,032 mm-nél nagyobb átmérőjű, tehát a homokos frakció szinte uralkodó szerephez jutott. A szeptemberi, októberi, decemberi és januári kisebb-nagyobb kiugrásoknak legtöbbször csak a szél volt közvetlen okozója, nagyobb csapadékmennyiség Szeged környékén csak december hó végén hullott.

Sem a Tisza, sem a Maros, soha sincsen sebességének megfelelően telítve hordalékkal, amelyre már korábban BOGÁRDI (4) is rámutatott, vagyis a töménység mindig kisebb, mint amennyit akár a Tisza, akár a Maros szállíthat. BOGÁRDI (4) mérései alapján a Tisza töménysége kisvíz idején közel negyvenszeresére, nagyvíz idején pedig közel háromszorosára növekedhetne, vagyis negyvenszer, illetve háromszor több anyagot szállíthatna. Marosnál a következő szélső értékeket találtuk:

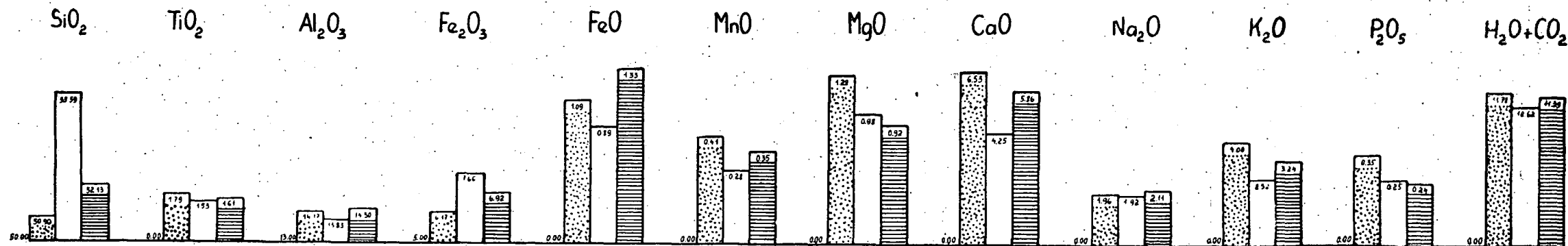
		vízállás	töménység
1951. február	25.	73	560 g/m ³
	május 16.	200	680 „
	aug. 24.	74	4530 „
1952. január	27.	—7	50 „

A Maros esetében tehát nagy a töménységingadozás. A töménység-változásra befolyással van az is, hogy a Maros magas vízállás idején kb 50%-kal több vizet szállít, míg a Tisza vízhozamgyarapodása csak kb 30%-ot tesz ki. A Marosnak középsebessége nagyobb kb 1,3-el, ennek következtében nagyobb lehet a töménység, illetve durvább szemű lehet a lebegtetett hordalék. A Maros a nagy tömegű, kisebb sebességű Tiszával összefolyva, sebessége hirtelen lecsökken, aminek következménye, hogy hordalékának egy részét, elsősorban a durvább szemű lebegtetett hordalékot az összefolyás után lerakja. Ez okozza ezen a részen a Tiszának gyakori elzátonyodását az év bizonyos szakaszaiban. A Maros torkolati szakaszának kialakulására természetesen befolyással van a Tisza lebegtetett hordalékának mennyisége is.

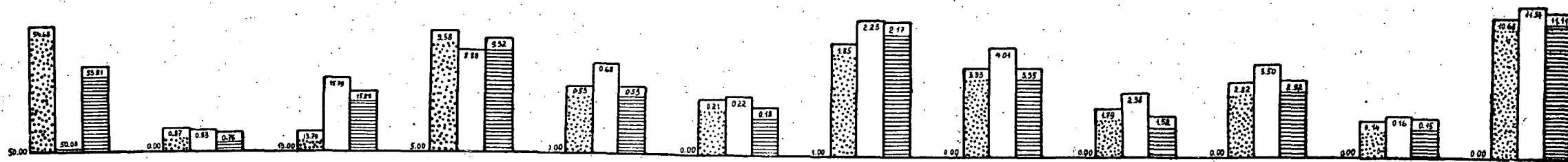
A négy naponként vett mintákat pipettás módszerrel szétválasztottuk hét frakcióra. Az ábrázolásnál, a könnyebb áttekinthetőség kedvéért a hét frakciót összevontuk három részre. Az első csoportba vettük az agyagos frakciót, vagyis a 0,002 mm-nél kisebb átmérőjű szemeket. A második csoportot alkotják a 0,002—0,004, 0,004—0,008 és 0,008—0,016 mm-es frakciók, az iszapos rész. A harmadik csoport a homokos rész, ide tartoznak a 0,016—0,032, 0,032—0,064 és 0,064—0,128 mm-es frakciók. 0,128 mm-nél nagyobb átmérőjű szemesék csak igen ritkák és minimális mennyiségben szerepeltek, akkor is legtöbbször csillámok, így ezeket gyakorlatilag elhanyagoltuk.

A lebegtetett hordalék agyagos frakciójának mennyisége legnagyobb volt március hó 29-én, amikor mind a Tisza (485 cm), mind a Maros (88 cm) egy-egy árhulláma tetőzött. A téli időszakokban többször megtörtént (1951. december hó 18, 22, 1952. január hó 7, 11, 15), hogy agyagos rész egyáltalán nem volt a Maros lebegtetett hordalékában. Általában nem következett be az a feltevés, hogy a magas vizek lebegtetett hordaléka homokosabb, az alacsony vizeké pedig agyagosabb, vagy iszaposabb jellegű, mert más anyagot nem képes lebegve tartani. Legtöbbször ennek éppen az ellenkezője következett be. Ugyanerre a

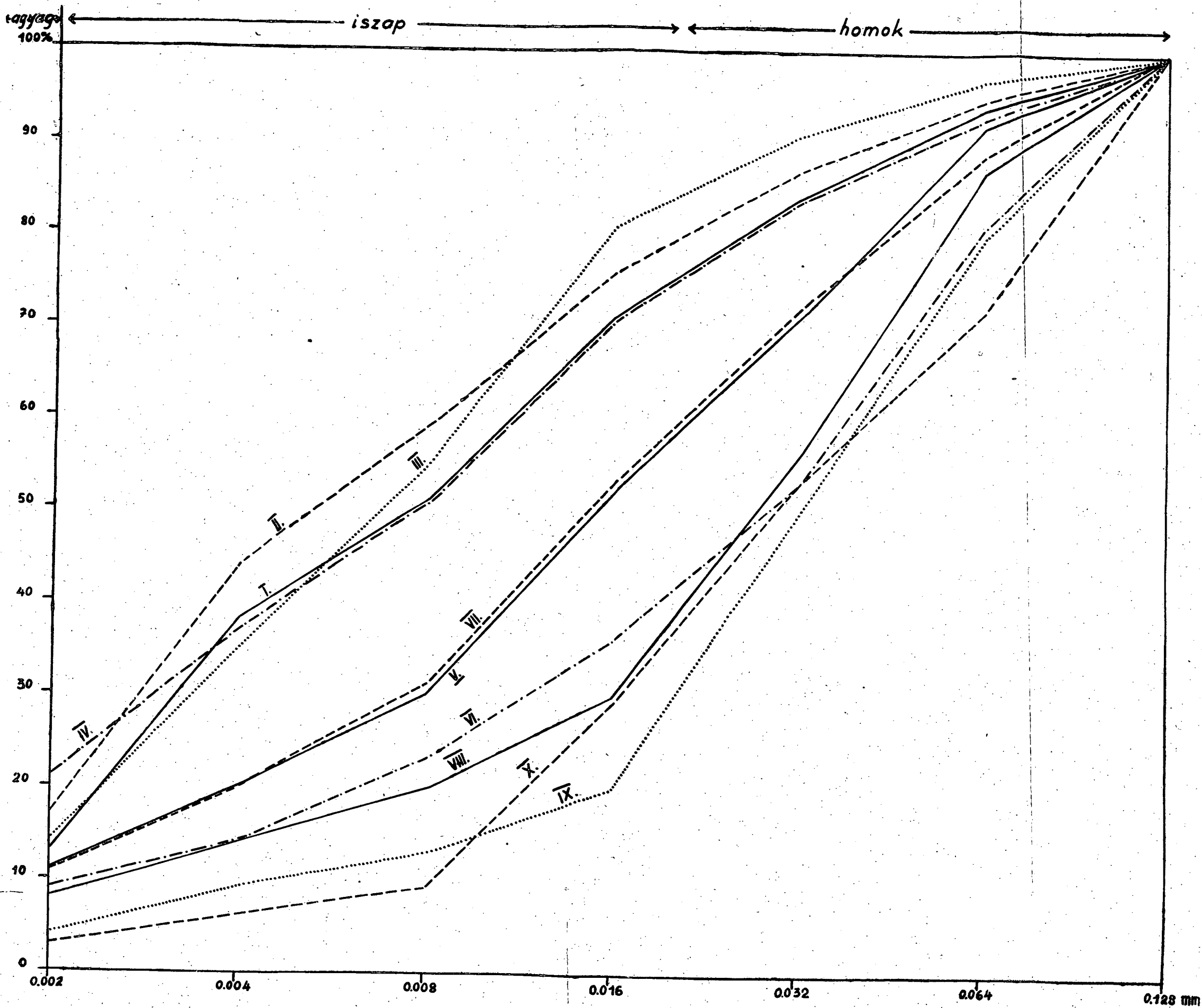
Alacsony vízállás



Magas vízállás



4. ábra



2. ábra

következtetésre jutott MADOS (9) is a Tisza és Körösök vizének vizsgálatánál. BOGÁRDI (5) is azt tapasztalta a Sajón, hogy a vízállás növekedésével a szállított hordalék átlagos szemátmérője csökkent.

Az iszapos frakciók mennyisége is igen változó volt az év folyamán. Általában a februárban kezdődő áradástól kb június hó végéig a Maros lebegtetett hordalékának közel felét, esetleg még többet is kitejt. Utána mennyisége fokozatosan csökkent. Az augusztusi két árhullámban mind az agyagos, mind az iszapos frakciók megnövekedtek. Pár nappal azonban az árhullám levonulása után újra az általános jelleg adódott, vagyis a homokos frakció ismét növekedett az agyagos és iszapos részek rovására. Az utóbbiak mennyisége az őszi és téli hónapokban lecsökkent. Az iszapos frakció a maximumot március hó 21-én érte el, amikor a lebegtetett hordaléknak 77%-át alkotta, ehhez közeli értéket találunk április hó 2-án (77%) és április hó 26-án (73%). Az iszapos rész a minimumot, hasonlóan az agyagos frakcióhoz, a téli hónapokban érte el, november hó 16-án (6%), december hó 2-án (3%).

A tavaszi és nyáreleji árhullámok levonulása után általában a homokos frakciók kezdtek túlsúlyra jutni. Kivétel az augusztus hó két kiugró értéke, melyről már előbb is szóoltunk. A homokos frakció minimális mennyiségét május hó 20-án találtuk, a lebegtetett hordaléknak mindössze 9%-a, amikor a Tisza évi legmagasabb vízállását érte el, a Maroson pedig Makónál egy kisebb árhullám levonulóban volt. Legnagyobb értéket december hó 2-án, 30-án és január hó 11-én mutatott, amikor a lebegtetett hordaléknak 94%-át homokos rész alkotta.

Összevontuk az egyes árhullámok megfelelő frakcióit és középértékelve a következő szemcseösszetételi görbéket kaptuk (2. ábra). A tavaszi árhullámoknál (I. II. III. IV.) mindig nagyobb mennyiségű volt az agyagos, uralkodó szerepű az iszapos, kisebb jelentőségű a homokos frakció. Amint a tavaszi árhullámok levonultak, megváltozott a szemcseösszetételi görbe is. Mindinkább kezdett az osztályozottság előtérbe lépni és ezzel együtt csökkent elsősorban az agyagos, másodsorban az iszapos rész. Míg a tavaszi árhullámoknál a legdurvább homokos frakció (0,064—0,128 mm közötti szemcsék) a szemcseösszetételi görbében legfeljebb 7%-ot tett ki, addig itt elérte a 28%-ot. Tehát a tavaszi árhullámok szemcseösszetételi görbéje elég élesen elkülönült a nyári (V. VI.), őszi (VII. VIII.) és téli (IX. X.) árhullámok szemcseösszetételi görbéjétől.

Kémiai vizsgálatokhoz havonként egyszer vettünk mintákat, és pedig a Tiszából két helyről: a tápéi kompról a Tisza jobb oldalán, a Maros beömlés felett, majdnem a sodorvonalban és a Maros beömlés alatt, a gyermekklinikánál, a Tisza jobboldalán, a városi szennyvízbevezető csatorna felett. A Marosból a torkolattól kb 1 km-re a folyó jobboldalán, közel a sodorvonallhoz.

A havonként vett lebegtetett hordalékminták kémiai elemzési eredményeit az I. táblázatban foglaltuk össze.

I. Táblázat

	Január 29.			Március 2.		
	Tisza Tápé	Maros Makó	Tisza Szeged	Tisza Tápé	Maros Makó	Tisza Szeged
leb. hord. g/l	0.12	0.22	0.15	0.48	0.16	0.48
oldott sók g/l	0.10		0.24	0.16	0.39	0.11
vízállás		—3	—16		51	330
SiO ₂	56.90	57.14	53.20	56.29	48.09	56.12
TiO ₂	0.89	0.82	0.85	0.92	1.08	0.98
Al ₂ O ₃	19.90	19.27	19.85	13.53	17.48	17.28
Fe ₂ O ₃	3.14	3.63	4.71	10.42	10.14	9.23
FeO	0.45	0.40	0.42	0.48	0.98	0.34
MnO	0.26	0.31	0.27	0.14	0.24	0.16
MgO	1.66	1.79	1.86	1.62	1.89	1.76
CaO	3.17	3.31	3.95	2.64	2.95	1.53
Na ₂ O	0.92	1.35	1.24	1.76	4.48	0.92
K ₂ O	2.51	2.15	1.98	2.46	2.24	2.59
P ₂ O ₅	0.01	0.02	0.42	0.15	0.02	0.01
H ₂ O + CO ₂	10.35	9.54	10.45	10.21	10.69	10.43
	100.16	99.73	99.20	100.62	100.28	101.35

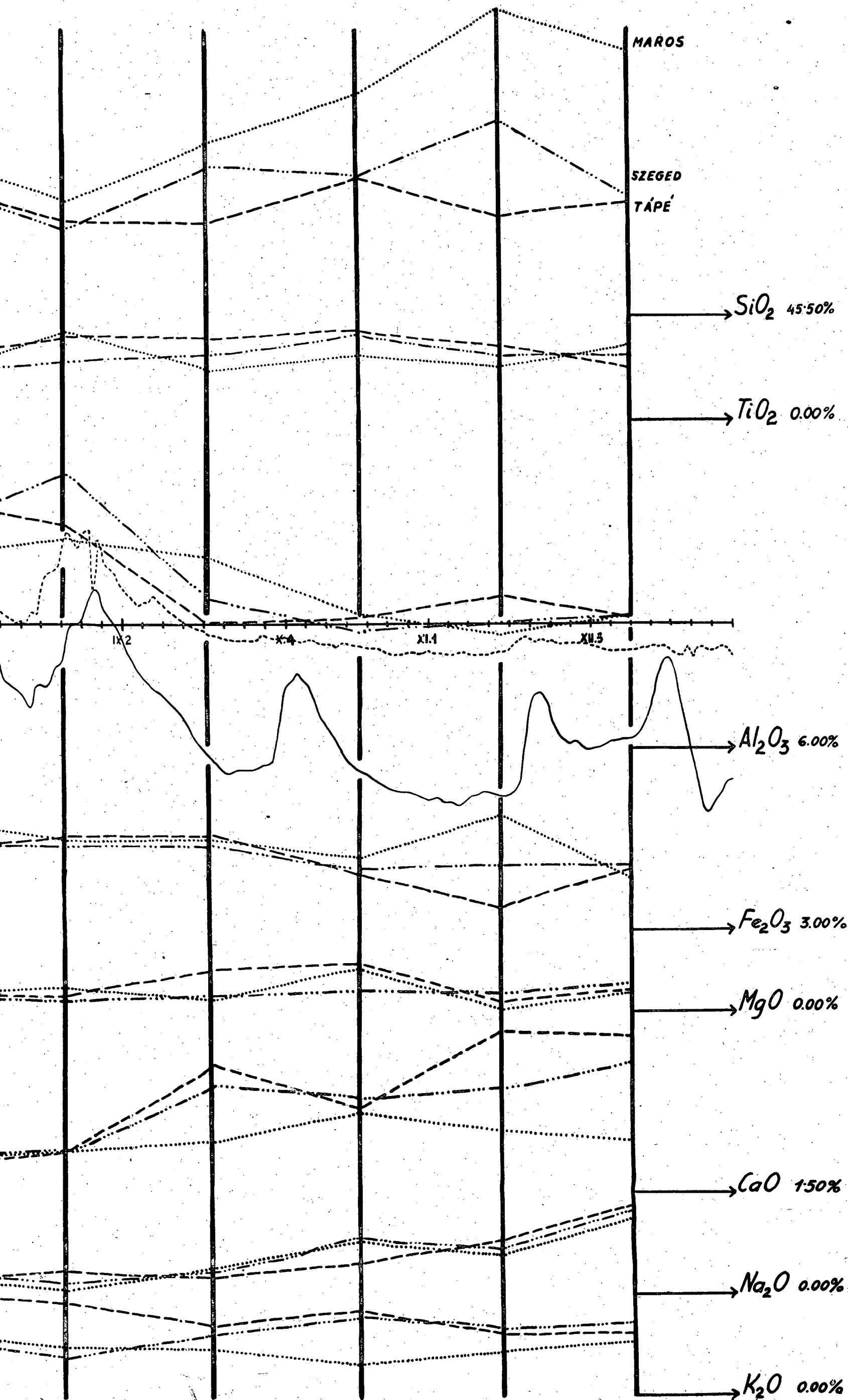
	Március 22.			Április 26.		
	Tisza Tápé	Maros Makó	Tisza Szeged	Tisza Tápé	Maros Makó	Tisza Szeged
leb. hord. g/l	0.30	0.23	0.34	0.24	0.19	0.43
oldott sók g/l	0.14	0.16	0.12	0.21	0.22	0.28
vízállás		105	426		93	364
SiO ₂	56.22	50.51	54.21	50.63	51.02	53.63
TiO ₂	0.63	0.81	0.68	0.48	0.85	0.81
Al ₂ O ₃	14.15	14.90	14.37	16.50	12.95	13.40
Fe ₂ O ₃	8.89	6.36	8.88	10.29	11.74	10.13
FeO	0.84	0.96	0.62	0.47	0.77	0.62
MnO	0.12	0.20	0.13	0.17	0.22	0.15
MgO	1.61	1.18	1.89	1.05	2.67	2.94
CaO	2.42	4.64	3.37	3.67	4.67	2.82
Na ₂ O	1.14	1.04	1.26	1.17	1.50	1.42
K ₂ O	2.91	3.98	3.00	3.09	3.46	3.32
P ₂ O ₅	0.18	0.28	0.07	0.38	0.37	0.01
H ₂ O + CO ₂	11.52	14.88	12.03	12.26	10.74	11.35
	100.63	99.74	100.51	100.16	100.96	100.60

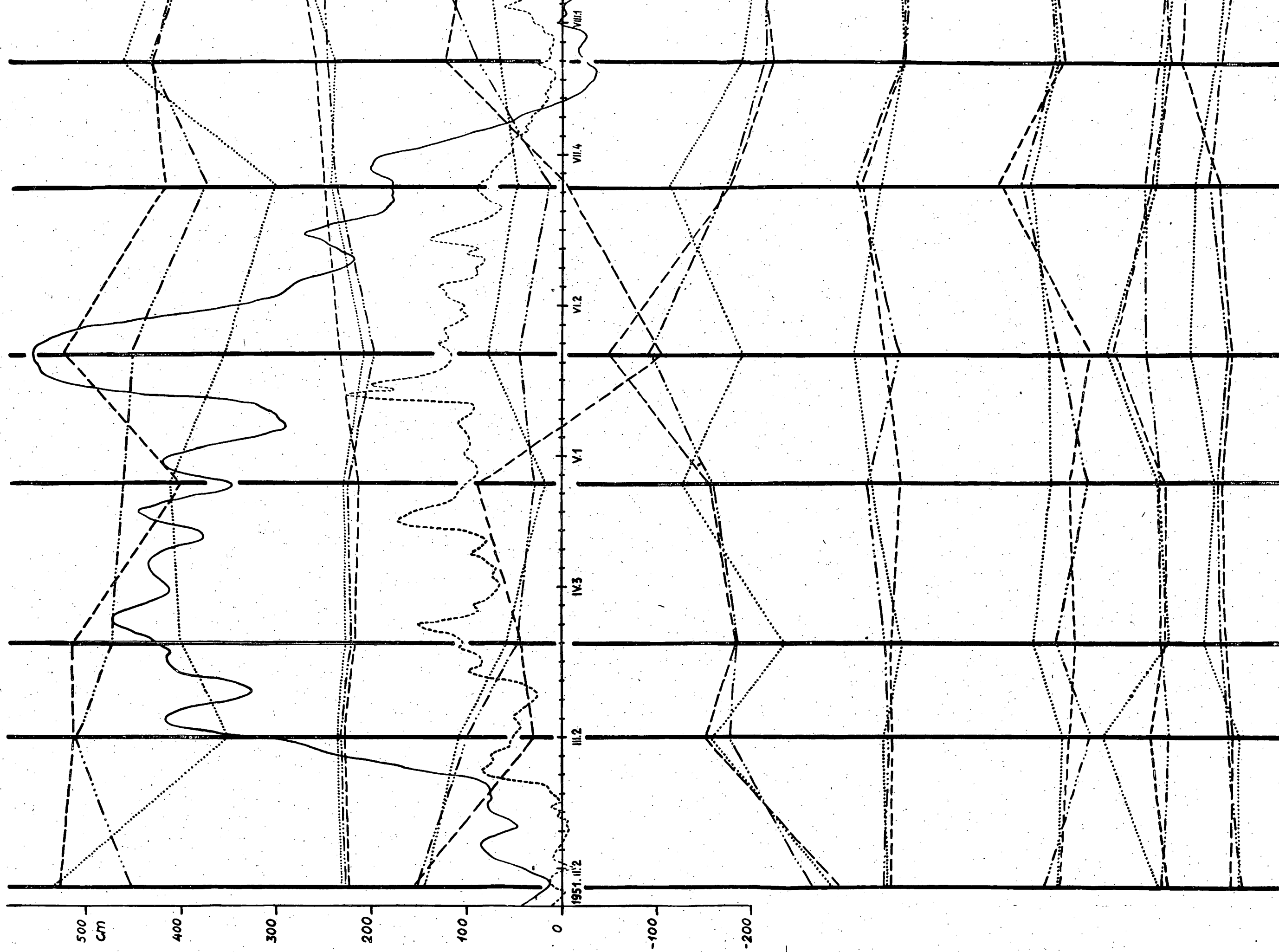
	Május 23.			Június 28.		
	Tisza Tápe	Maros Makó	Tisza Szeged	Tisza Tápe	Maros Makó	Tisza Szeged
leb. hord. g/l	0.28	0.17	0.15	0.17	1.24	0.45
oldott sók g/l	0.15	0.17	0.19	0.22	0.22	0.22
vízállás		117	555		89	178
SiO ₂	56.68	48.24	53.09	51.39	45.51	49.01
TiO ₂	0.96	0.28	0.10	1.34	1.15	1.14
Al ₂ O ₃	6.86	15.76	14.15	11.81	14.41	12.66
Fe ₂ O ₃	15.62	8.59	13.42	9.14	12.39	9.16
FeO	0.24	0.48	0.10	0.68	0.48	1.05
MnO	0.12	0.17	0.15	0.45	0.17	0.23
MgO	2.04	3.62	1.17	3.16	2.24	3.37
CaO	1.68	3.83	3.25	6.37	4.65	5.20
Na ₂ O	3.94	4.21	2.10	1.83	1.69	2.18
K ₂ O	2.65	4.76	2.82	3.28	4.47	3.80
P ₂ O ₅	0.15	0.10	0.27	0.02	0.19	0.12
H ₂ O + CO ₂	9.07	10.87	10.31	10.69	12.51	12.06
	100.01	100.91	100.93	100.16	100.86	99.98

	Július 24.			Augusztus 22.		
	Tisza Tápe	Maros Makó	Tisza Szeged	Tisza Tápe	Maros Makó	Tisza Szeged
leb. hord. g/l	0.13	0.22	0.23	0.10	3.53	0.39
oldott sók g/l	0.28	0.20	0.32	0.24	0.31	0.28
vízállás		14	-24		90	-4
SiO ₂	51.96	53.47	52.01	50.13	51.14	49.79
TiO ₂	1.53	1.12	1.25	2.11	2.14	1.48
Al ₂ O ₃	18.21	15.32	16.59	16.77	16.14	19.48
Fe ₂ O ₃	6.48	9.06	8.38	6.86	8.55	7.37
FeO	0.12	1.41	0.97	0.71	0.94	0.92
MnO	0.15	0.28	0.22	0.21	0.20	0.20
MgO	0.87	0.82	0.86	0.86	1.22	0.77
CaO	2.87	3.23	3.44	3.71	3.70	3.74
Na ₂ O	0.82	1.03	1.36	1.28	0.42	0.73
K ₂ O	5.25	3.39	3.19	4.76	2.55	2.08
P ₂ O ₅	0.26	0.15	0.47	0.21	0.39	0.29
H ₂ O + CO ₂	11.11	10.99	11.74	12.53	13.25	13.89
	99.63	100.27	100.48	100.14	100.64	100.74

	Szeptember 19.			Október 18.		
	Tisza Tápe	Maros Makó	Tisza Szeged	Tisza Tápe	Maros Makó	Tisza Szeged
leb. hord. g/l	0.10	0.25	0.11	0.05	0.28	0.05
oldott sók g/l	0.27	0.31	0.28	0.24	0.33	0.22
vízállás		—11	—130		—22	—143
SiO ₂	50.00	53.85	52.67	52.05	56.32	52.17
TiO ₂	1.98	1.26	1.59	2.14	1.61	2.16
Al ₂ O ₃	12.04	15.17	13.29	12.27	12.50	11.68
Fe ₂ O ₃	7.69	7.53	7.42	5.92	6.64	6.06
FeO	1.51	1.21	1.33	1.84	0.89	2.39
MnO	0.40	0.14	0.19	0.68	0.48	0.57
MgO	2.07	0.57	0.67	2.36	2.11	1.12
CaO	7.88	4.16	6.90	5.84	5.66	6.27
Na ₂ O	0.95	1.50	1.30	1.63	2.72	2.82
K ₂ O	3.56	2.48	3.20	4.25	1.66	3.96
P ₂ O ₅	1.38	0.72	0.27	0.18	0.02	0.14
H ₂ O + CO ₂	11.23	11.82	11.66	11.31	9.93	10.81
	100.69	100.41	100.49	100.47	100.54	100.15

	November 15.			December 12.		
	Tisza Tápe	Maros Makó	Tisza Szeged	Tisza Tápe	Maros Makó	Tisza Szeged
leb. hord. g/l	0.04	0.37	0.04	0.03	0.24	0.03
oldott sók g/l	0.38	0.38	0.30	0.26	0.37	0.24
vízállás		—27	—169		—25	—108
SiO ₂	50.36	60.37	55.04	50.92	58.42	51.12
TiO ₂	1.78	1.29	1.59	1.24	1.79	1.62
Al ₂ O ₃	13.48	11.48	12.12	12.25	12.42	12.64
Fe ₂ O ₃	4.08	8.65	6.21	6.00	5.55	6.05
FeO	1.18	0.33	0.96	1.23	0.58	1.46
MnO	0.79	0.38	0.74	0.25	0.19	0.21
MgO	0.52	0.18	0.85	1.05	1.03	1.27
CaO	9.55	4.61	6.76	9.34	4.13	8.06
Na ₂ O	2.74	2.05	2.29	4.35	3.77	4.15
K ₂ O	3.13	2.25	3.36	3.06	2.78	3.66
P ₂ O ₅	0.06	0.03	0.04	0.01	0.18	0.24
H ₂ O + CO ₂	13.23	8.57	10.36	11.29	9.15	9.86
	100.90	100.19	100.32	100.99	99.99	100.35





A 3. ábrán ábrázoltuk a Tisza és Maros vízállásának függvényében a lebegtetett hordalék SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , mennyiségeit.

Általában a Tisza magas vízállásainál találtunk magas SiO_2 értékeket. A Marosnál fordított a helyzet. Júliustól kezdve nyáron, ősszel és télen, a Maros lebegtetett hordalékának nagyobb a SiO_2 tartalma, mint a Tiszának Tápénál. Szegeden a lebegtetett hordalékban ebben az időben kimutatható volt a SiO_2 növekedés, tehát a Maros hatása. Legmagasabb értékét Tápénál a Tisza januárban érte el, (56.90%-kal) és hasonlóan magas értékek mutatkoztak a tavaszi áradáskor is. Legalacsonyabb érték szeptemberben volt 50,00%. A Marosnál a lebegtetett hordalék SiO_2 tartalmának változása a következőképpen alakult. Legmagasabb értéket novemberben érte el 60,37%-kal, hasonlóan magas értékek voltak december és január hónapokban, legalacsonyabb júniusban 45,51%-kal. A két folyó között tehát lényeges eltérés volt a lebegtetett hordalék SiO_2 tartalmának szempontjából. A Tiszánál az ingadozás alig tett ki 7%-ot, ezzel szemben a Marosnál 15% körüli.

Az Al_2O_3 görbét vizsgálva, az értékeket összehasonlítva azt látjuk, hogy a Maros Al_2O_3 tartalma kisebb határok között ingadozott, mint a Tiszáé akár Tápénál, akár Szegednél. Míg a Tiszánál a minimum és maximum között 13% a különbség, addig a Marosnál csak a felét tette ki. Szegednél a Tisza Al_2O_3 tartalma általában a két érték között ingadozott. Feltűnő, hogy a Tisza legnagyobb árhullámának tetőzésekor érte el az Al_2O_3 a legalacsonyabb értéket.

Erdekes az Fe_2O_3 mennyiségének változása. Tápénál a Tiszában maximumot legmagasabb vízálláskor, májusban érte el (15,62%). Az őszi és téli hónapokban találtuk a legalacsonyabb értékeket, novemberben 4,08%, januárban 3,14%. A Marosban a lebegtetett hordalék Fe_2O_3 tartalmának maximuma júniusban volt: 12,39%, a minimum itt is januárra esett: 3,63%. A tavaszi árák levonulása után, a nyárvégi és őszi hónapokban mind a Tiszának, mind a Marosnak közel egyező volt az Fe_2O_3 értéke.

A különböző hónapokban vett mintákban relatíve magas a TiO_2 tartalom. Ezen értékek az év minden hónapjában s mindkét folyóban közel egyező értékek voltak. Tavasszal a Maros mutatott valamivel magasabb TiO_2 tartalmat, ősszel pedig a Tisza.

A MgO majdnem minden esetben igen kis mennyiségben szerepelt. Tavasszal a Maros, ősszel a Tisza mutatott valamivel magasabb értéket.

A CaO tartalom a Tisza lebegtetett hordalékában Tápénál maximumát novemberben érte el, 9,55%-kal alacsony vízállásnál, hasonló az értéke decemberben is. Legalacsonyabb májusban, 1,68%-kal a vízállás maximumában. A Marosnál a maximális érték októberben 5,66%, a legalacsonyabb érték 2,95%, februárban. Általában a Marosnál lényegesen kisebb ingadozást tapasztaltunk, mint a Tiszánál, és pedig tavasszal ez az érték nagyobb, ősszel mindig kisebb.

Tápénál a lebegtetett hordalék Na_2O tartalmának maximuma decemberben mutatkozott: 4,35%, míg a legalacsonyabb érték júliusban: 0,82%. A Marosban a maximum februárban volt: 4,48%. Hasonlóan magas az érték májusban. A legalacsonyabb érték 0,42%, melyet augusztusban ért el.

A K_2O tartalom legtöbb esetben nagyobb a Na_2O mennyiségénél. Ennek oka, hogy a Na tartalmú ásványok, elsősorban savanyú plagioklászok sokkal könnyebben mállanak, a Na könnyebben megy oldatba. Tápénál a Tisza lebegtetett hordalékának K_2O tartalma júliusban érte el maximumát 5,25%, míg legalacsonyabb az értéke februárban, 2,46%. Öntözés szempontjából lényeges dolog, hogy az öntözés időszakában a lebegtetett anyag, amely az öntözővízzel a földekre kerül, igen gazdag K_2O -ban és Na_2O -ban szegény s ekkor relative alacsony a SiO_2 tartalma is. A Marosban a K_2O tartalom maximuma májusra esett 4,76%, a lebegtetett hordalék legalacsonyabb K_2O tartalma pedig októberre, 1,66%-kal. Az öntözéses időszakban tehát itt is elég magas K_2O tartalommal lehet számolni, a lebegtetett hordalék SiO_2 tartalma szintén elég alacsony.

A P_2O_5 tartalom a Tisza lebegtetett hordalékában Tápénál szeptemberben érte el a legnagyobb értéket 1,38%-kal, ami azonban egészen kiugró, szélsőséges érték. Legalacsonyabb januárban, 0,01%-kal. A Marosnál a maximum szintén szeptemberben volt, 0,72%, a minimum 0,02%, amely érték három hónapban is előfordult: január, március, október.

A P_2O_5 tartalom évi átlaga mind a Tisza, mind a Maros lebegő nordalékában — két eset kivételével — 0,15% volt.

$AlFeO$ érték változása semmi szabályszerűséget nem mutatott.

A MnO értéke ősszel relative feldúsult mind a két folyóban. Tavasszal a Maros, ősszel a Tisza mutatott magasabb értéket.

A $H_2O + CO_2$ tartalom legtöbb esetben 11% körüli értéket mutatott mindkét folyóban. Ingadozás a Marosban 6% és a Tiszában 4% volt.

Mivel a lebegtetett hordalék mennyisége és részben minősége is nagymértékben a vízállás függvénye, ezért a havonta vett vízminták is csak abban az esetben hasonlíthatók össze, ha tekintetbe vesszük a vízállás apadó, vagy áradó jellegét. Ezért az év folyamán meganalizált lebegtetett hordalékokat úgy csoportosítottuk, hogy egyrészt egy csoportba vettük és középértékeltük a tavaszi és nyáreleji 0 pont feletti vízállásokból vett mintákat, másrészt ugyancsak egy csoportba vettük a nyári, őszi és téli hónapok 0 pont alatti alacsony vízállás mintáiból vett egyes alkotórészeket. (4. ábra.)

A SiO_2 tartalom szempontjából a Tiszában Tápénál 0 pont feletti vízálláskor magasabb értékeket találunk, mint alacsony vízálláskor, Marosnál megfordítva. Ennek megfelelően Szegednél a Tiszában magas víz esetén tiszai, alacsony vízálláskor marosi jelleg domborodott ki.

A TiO_2 tartalom mindkét folyóban közel egyező értéket mutatott. Magas vízálláskor kisebb, alacsony vízálláskor nagyobb a TiO_2 tartalom.

Az Al_2O_3 tartalmat tekintve a helyzet fordított, mint a SiO_2 -nál láttuk. Ugyanis a Tisza Tápénál magas vízálláskor kisebb, alacsony vízálláskor magasabb Al_2O_3 tartalommal rendelkezett. Kis víz esetén fordított a helyzet.

A Fe_2O_3 mennyiségének változása a SiO_2 -hoz volt hasonló.

A FeO magas vízálláskor általában kicsi, a Marosban több, a Tiszában kevesebb százalékkal szerepelt. Alacsony vízálláskor a Tisza rendelkezett több FeO -al, amikor a sötét ásványok mennyisége relatíve feldúsult.

A MnO -ot magas vízálláskor a két folyó közel azonos mennyiségben tartalmazta. Alacsony vízálláskor, hasonlóan a FeO -hoz a Tisza rendelkezett több, a Maros kevesebb százalékkal.

A MgO tartalom magas vízálláskor Tápénál a Tiszában valamivel alacsonyabb értékű volt, alacsony vízálláskor magasabb.

A CaO tartalom magas vízállás esetén mutatott magasabb értéket a Marosban, mint a Tiszában Tápénál. Az ásványmeghatározások alapján magas vízállás esetén nem kalcit alakjában volt jelen, míg kis vízállások esetében a CaO egy része $CaCO_3$ alakjában fordult elő. Alacsony vízállás esetén a Tisza Tápénál tartalmazott több CaO -t.

A Na_2O szempontjából magas vízálláskor valamivel nagyobb $Na_2O\%$ -kal rendelkezett a Maros, kis víz esetén közel megegyeztek az értékek.

A K_2O -al a 0 pont feletti vízállásoknál a Maros több, alacsony vízálláskor kevesebb mennyiséggel rendelkezett, mint a Tisza.

A P_2O_5 tartalom szempontjából mindkét folyó magas vízálláskor közel egyező értéket mutatott, alacsony vízálláskor Tápénál a Tisza valamivel magasabb P_2O_5 tartalmú volt.

$H_2O + CO_2$ mennyisége magas és alacsony vízálláskor mindkét folyóban közel megegyezett.

A kémiai analízisek mellett a Tisza és Maros lebegtetett hordalékát felkérésünkre DR. FÖLDVÁRI ALADÁRNÉ *színképanalitikailag* volt szíves megvizsgálni, akinek ezért ezúton hálás köszönetet mondunk.

A táblázatban lévő jelek, a színképvonalak hozzávetőleges erősségét jelentik. + = erős vonal, ny = nyom, (ny) = gyenge nyom, — = nincs.

A Tisza és a Maros lebegő hordalékainak szinképvizsgálata.

II. Táblázat.

Minta jelzése	B	Be	Li	Ge	Cr	V	Pb	Sb	As	Ba	Sr
Tisza Tápé											
1. I.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	+	ny	ny	—	(ny)	(ny)	ny
1. II.	ny	(ny)	(ny)	—	+	ny	+	(ny)	(ny)	(ny)	ny
1. III.	ny	(ny)	(ny)	—	ny	ny	+	—	(ny)	—	ny
1. IV.	ny	(ny)	(ny)	—	+	ny	ny	(ny)	(ny)	ny	ny
1. V.	ny	(ny)	(ny)	—	ny	ny	ny	+	(ny)	(ny)	ny
1. VI.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	+	ny	ny	—	(ny)	(ny)	ny
1. VII.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	ny	(ny)	+	—	(ny)	+	ny
1. VIII.	ny	(ny)	(ny)	—	ny	ny	ny	+	(ny)	(ny)	ny
1. IX.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	ny	(ny)	ny	+	(ny)	—	ny
1. X.	ny	(ny)	(ny)	—	ny	(ny)	+	—	(ny)	+	ny
1. XI.	ny	(ny)	(ny)	—	ny	ny	ny	ny	(ny)	(ny)	ny
1. XII.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	ny	ny	(ny)	(ny)	(ny)	—	ny
Maros Szeged											
2. I.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	+	ny	ny	+	(ny)	—	ny
2. II.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	+	ny	ny	(ny)	(ny)	(ny)	ny
2. III.	ny	(ny)	(ny)	—	ny	ny	ny	(ny)	(ny)	(ny)	ny
2. IV.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	+	ny	ny	+	(ny)	(ny)	ny
2. V.	ny	(ny)	(ny)	—	ny	(ny)	ny	—	(ny)	—	ny
2. VI.	ny	(ny)	(ny)	—	+	ny	ny	—	(ny)	(ny)	ny
2. VII.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	+	ny	+	—	(ny)	+	ny
2. VIII.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	+	ny	(ny)	+	(ny)	(ny)	ny
2. IX.	ny	(ny)	(ny)	—	ny	ny	+	+	(ny)	ny	ny
2. X.	ny	(ny)	(ny)	—	+	ny	+	—	(ny)	ny	ny
2. XI.	ny	(ny)	(ny)	—	+	ny	ny	(ny)	(ny)	ny	ny
2. XII.	ny	(ny)	(ny)	ny	+	ny	+	(ny)	(ny)	(ny)	ny
Tisza Szeged											
3. I.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	ny	(ny)	ny	—	(ny)	(ny)	ny
3. II.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	+	ny	ny	—	(ny)	ny	ny
3. III.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	+	ny	+	(ny)	(ny)	(ny)	ny
3. IV.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	+	ny	+	ny	(ny)	(ny)	ny
3. V.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	+	ny	ny	—	(ny)	—	ny
3. VI.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	ny	ny	(ny)	+	(ny)	—	ny
3. VII.	ny	(ny)	(ny)	—	+	ny	ny	—	(ny)	ny	ny
3. VIII.	ny	(ny)	(ny)	—	ny	(ny)	(ny)	ny	(ny)	—	ny
3. IX.	(ny)	(ny)	(ny)	(ny)	ny	ny	ny	—	(ny)	—	ny
3. X.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	ny	(ny)	(ny)	—	(ny)	—	ny
3. XI.	ny	(ny)	(ny)	—	ny	(ny)	ny	—	(ny)	(ny)	ny
3. XII.	ny	(ny)	(ny)	(ny)	ny	(ny)	ny	—	(ny)	(ny)	ny

Néhány mintában Ni is volt.

A B , Be , Li , a pegmatitos fázisra jellemző elemek, mint a meghatározott ásványok alapján várható volt, mindegyik mintában megjelentek. A Ge , mely a Si mellett rejtett nyomelemként jelenik meg, általában magas kovásv esetén jelentkezett gyenge nyomokban. Feltűnő a Cr jelenléte, mely sok mintában erős vonallal jelentkezett. Valószínű, hogy az első kristályosodás alkalmával kiválott járulékos közetalkotó ásványokban fordult elő a Maros és Tisza vízgyűjtő területén. A V jelenléte a relatíve magas Ti tartalommal magyarázható.

A Maros évi hordalékmennyiségét, leszámítva a február 5., augusztus 4. és 24-iki lebegtetett hordalékmennyiségeket, melyek külső körülmények hatására létrejött szélsőséges értékek voltak, középértékeltük. (420 g/m^3). A sokévi átlagból számított középvízhozamot tekintetbe véve a Maros keresztshelvényében az időegységekre vonatkoztatva az alábbi lebegtetett hordalékmennyiséget kaptuk:

	Maros 1951		Tisza (MIHÁLTZ 1936.)	
	lebegtetett hordalék kg.	oldott só kg.	lebegtetett hordalék kg.	oldott só kg.
1 sec. alatt	22,68	15,12	253	169
1 nap alatt	1,959,552	1,306,368	21,859,200	14,601,600
1 év alatt	715,236,480	476,824,320	7,978,608,000	5,329,584,000

Az öntözéses időszakban (május, június, július, augusztus, szeptember) 1 sec. alatt a folyók keresztmetszetén keresztülfolyt vízmenyiség lebegtetett hordalékának kémiai összetétele középértékekből számolva a következő értékeket adta:

	Maros	Tisza
SiO_2	11,42 kg	131,6 kg
TiO_2	0,27	4,0
Al_2O_3	3,51	33,2
Fe_2O_3	2,09	23,1
FeO	0,20	1,6
MnO	0,04	0,7
MgO	0,38	4,5
CaO	0,89	11,4
Na_2O	0,40	4,4
K_2O	0,80	9,9
P_2O_5	0,01	1,0
$H_2O + CO_2$	2,67	27,6

Megjegyezzük, hogy a Tiszára vonatkozó értékeket MIHÁLTZ (10) korábban megadott középértékére vonatkoztattuk, a Maros pedig az 1951-es adatainkra vonatkozik. A talaj szempontjából fontosabb elemek (Ca , K , P) szilikát vegyületekben fordulnak elő, melyek csak elrnállásuk után jöhetnek számításba, talajjavítás szempontjából.

A lebegtetett hordalékot nemcsak mechanikailag és kémiailag, hanem ásványtanilag is megvizsgáltuk. Mivel az agyagos és iszapos



frakciók nem alkalmasak mikroszkópi meghatározásra, így minden egyes mintából csak a 0,032 mm-es átmérőjű szemcséknél nagyobb átmérőjű szemeket tartottuk meg iszapolás után. TRÖGER (18) megállapította a 2,65 fs-n kvarccal egyenértékű szemcseátmérőket a nehezebb fajsúlyú ásványoknál, így a 0,032 mm szemcseátmérő a meghatározható nehézasványokat még tartalmazza. Az így leiszapolt mintákat azután egyesítettük árhullámok szerint. Az anyagot 2,9-es fajsúlyú brómoformban centrifugáltuk s két részre választottuk. A szétválasztásnál már korábban jelzett hibaforrásokkal itt is számolni kellett. (15.)

A vizsgálatból kiderült, hogy a lebegtetett hordalék anyagában andezitekre jellemző ásványos elegyrészek, nevezetesen zónás, ikeres, csíkos, bázisosabb plagioklász földpátok, piroxének, bazaltos amfibolok, hiányoznak. A Maros tehát a Hargita és Kelemen hegységekből a Görényi Havasokból hozott andezites lebegtetett anyagot a Mezőségen majdnem teljes egészében lerakja. Szegednél a Maros lebegtetett hordalékának anyaga nagyrészt az Erdélyi Érc-hegységből, Hegyes-Drócsából, Kudzsiri Havasokból és a Pojana-Ruszká hegységből származik. Emellett szól még az a tény is, hogy a lebegtetett hordalék még Szegednél is a durvább frakcióhoz tartozott, tehát aránylag rövid utat tett meg, amit a kisebb mértékű koptatottság is bizonyít.

A kisebb fajsúlyú ásványos elegyrészek mint a földpát, a kvarc, a csillám, mindig jelentős mennyiségben szerepeltek s egy-egy árhullámban az áradó, vagy apadó jellegtől függően 30–40-szeresét tették ki a 2,9-nél nagyobb fajsúlyú ásványoknak.

Mivel az árhullámonként vizsgált lebegtetett hordalék ásványai semmi törvényszerű összefüggést nem mutatnak a terület geológiai felépítésével és csapadékvizszojaival, ezért az ásványokat legcélszerűbbnek tartjuk betűrendes sorban tárgyalni.

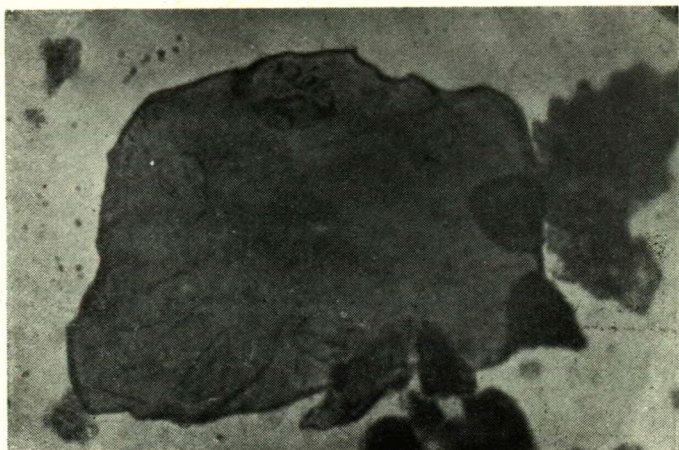
Amfiból. Legtöbb árhullám anyagában előfordult kisebb-nagyobb mennyiségben. Oszlopos megjelenésű, az oszlopok végei többnyire legömbölyödtek. Aránylag épek, kémiai elváltozást ritkán és kis mértékben mutattak, valószínű tehát, hogy csak rövid szállítást szenvedtek. Faja zöld amfiból, hasadási irányok legtöbbször jól kivehetők. Pleochroizmus majdnem minden esetben kifejezett. Zárványban aránylag szegény. A zöld amfiból megjelenése okvetlenül savanyúbb kőzetre utal, valószínű származási helye az Erdélyi Érc-hegység.

Apatit. Önálló ásványként nem találtuk, hanem csak zárványként jelent meg földpátban, ritkábban kvarcban, apró, vékony oszlopok alakjában.

Biotit. Minden árhullám lebegtetett hordalékában lényeges alkotórész. Általában a kitűnő hasadás miatt szállítás közben kisebb-nagyobb lemezekre aprozódott fel. Ezek a lemezek legömbölyödtek. Pleochroos színei kevés kivétellel jól kivehetők voltak, rendszerint fekete-barna és világosabb barna. A színek a különböző lemezvastagságok miatt különböző mértékben hígultak fel. Zárványként legtöbbször zirkonszemeket és rutiltüket találtunk. Keletkezési helye a déli, kristályospala zóna lehet. (5. ábra)

Cirkon. Önálló ásvány formájában ritkán található. Ilyenkor oszlopos megjelenésű és csak igen kis mértékben koptatott. Leggyakrab-

ban csillámokban fordult elő zárványként. Ilyenkor több alkalommal észleltünk pleochroos udvart.



5. ábra.

Epidot. Csak egy alkalommal, az őszi árhullám lebegtetett hordalékának anyagában találtuk meg. A „b” kristálytani tengely irányában megnyult oszlop pleochroos színei sárgás-zöld és zöldes-barna. Származási helye minden bizonnyal a Déli Kárpátok kristályos pala öve.

Földpátok. Az ortoklász kisebb-nagyobb mennyiségben egész év folyamán előfordult a lebegtetett hordalékban. Legömbölyödött szemecskék ikerképződést nem mutattak, több-kevesebb zárványt tartalmazott.

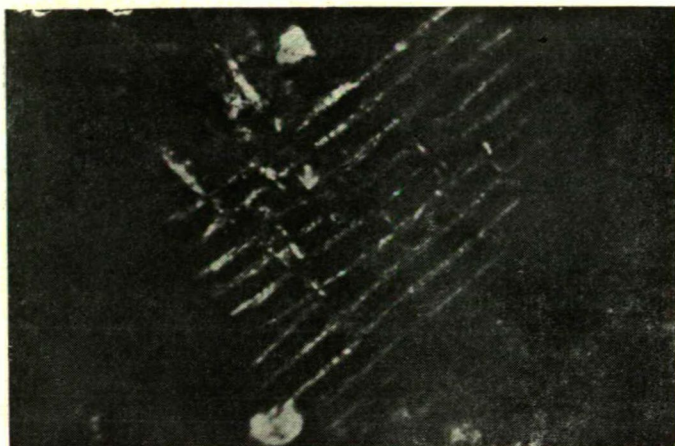
A mikroklin alárendelt szerepet játszott. Inkább a tavaszi árvizek idején lehetett felismerni jellegzetes ikerrácsozottságáról. Legömbölyödött szemek alakjában jelent meg, zárványt nem tartalmazott. Mivel gránitoknak, gneiszoknak jellegzetes ásványa, valószínű származási helye a Marostól délre elterülő kristályospala öv.

Plagioklászok közül csak a natriumban dús tagok jelentek meg. Ikerképződése albit törvény szerinti, de ritka. Zónás felépítést egyetlen egyszer sem figyeltünk meg. Zárványban szegényebb. Mind az ortoklász, mind a savanyú plagioklász elsősorban savanyú és metamorf kőzetek lényeges ásványos elegyrésze, így keletkezési helye a Déli Kárpátok vonulata. (6. ábra)

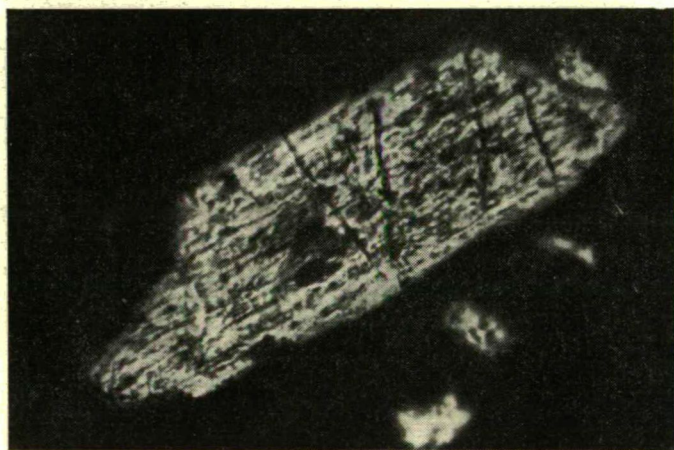
Gránát. Kevéssé koptatott, törési felülete mindig egyenetlen, ritkán egy-egy részen még mutatja az eredeti kristályformát. Az itt szereplő gránátok legnagyobb része igen halvány rózsaszínű, néha majdnem színtelen, ezek andradit változatok, míg ritkán és főleg a nagyobb, vastagabb szemek barna színűek, valószínűleg almandinok. A Maros lebegtetett hordalékában elég közönséges ásvány. Származási helye, a Marostól délre elterülő kristályospala zóna.

Hipersztén. Ez is elég általánosan elterjedt alkotórész. Az oszlopos kifejlődés legtöbbször jól kivehető. A hasadási irányok, legtöbbször még ilyen formában is felismerhetők. Majdnem mindig kisebb-nagyobb

mértékben elváltozott, elváltozási terméke elsősorban klorit. (7. ábra). Származási helye valószínűleg az Erdélyi Érchegység.



6. ábra.



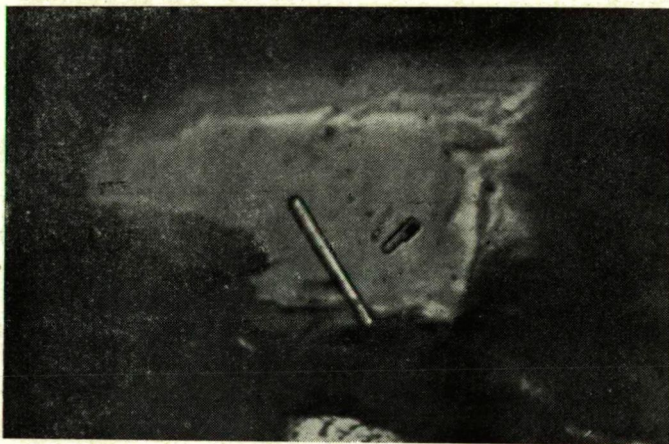
7. ábra.

Kalcit. Általában csak az őszi időszak lebegtetett hordalékában található. Ilyenkor a lebegtetett hordalék sósavas cseppentésre már pezseg. Kétféle változatban fordult elő, részint apró, kis legömbölyödött kalcitszemek alakjában, részint pedig aggregátumszerű halmazokban. Míg az első változat származási helye az Erdélyi Érchegység mezozoos mészvidéke lehet, addig az utóbbi a CaCO_3 kicsapódása révén keletkezett halmaz.

Klorit. Keletkezés szempontjából kétféle lehet. Előfordul, mint kristályospalák eredeti alkotórésze, ilyenkor rendszerint erősebb

pleochroizmust mutatott, előfordult azonban elváltozási termékként is, hipersztén esetében, ilyenkor néha a kristály hegyét, pseudomorfozószerűen kloritváltozat foglalta el. Ez már rendszerint gyengébb pleochroizmust mutatott.

Kvarc. Mennyisége az egyes árhullámokban igen különböző. Tavaszi magas vízálláskor a Maros lebegtetett hordalékában elég kis százalékban szerepelt, mennyisége inkább az őszi és téli időszakban halmazódott fel. Ezt bizonyítja az is, hogy a lebegtetett hordalék kémiai analízisét vizsgálva, a lebegtetett hordalék SiO_2 tartalma ebben az időszakban érte el maximumát, míg a legkisebb értéke a tavaszi és nyáreleji lebegtetett hordaléknak volt. Általában megfigyelhető, hogy a nagyobb szemek koptatottsága nagyobbfokú, a kisebb szemek inkább sarkosak, karéjosak. Igen gyakori a kvareshemcsé hullámos elsötétedése, mely metamorf eredetre utal. Bizonyos esetekben gyakori a kvarc zárványban való gazdagsága, mely lehet gáz és folyadékzárvány, kisebb szerepű a rutil és apatit. (8. ábra)



8. ábra.

Limonit. Kis jelentőségű és elenyésző mennyiségben találtuk konkréciók formájában, tavaszi árvizek idején.

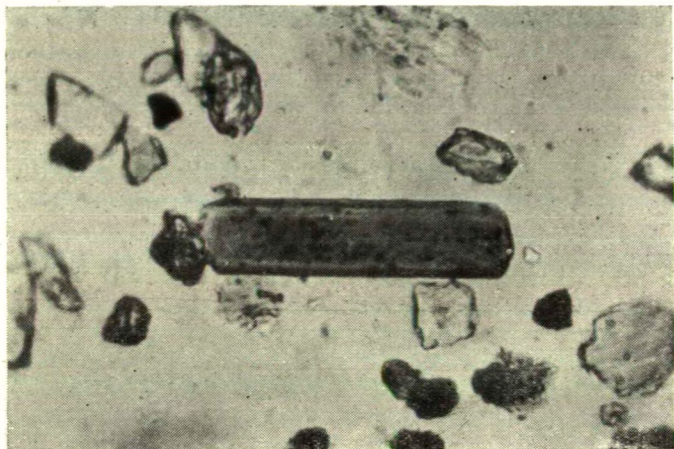
Magnetit. Igen kis mennyiségben fordult elő, melyet mágnes segítségével lehetett elkülöníteni. Rendszerint kis mértékben gömbölyödött.

Muszkovit. A lebegtetett hordalék leggyakoribb ásványa, az év minden szakában megtalálható. Színe a különböző vastagság és szennyezettség miatt igen változó. Rendszerint legömbölyödött lemezekben fordult elő. Az összes ásványok között a muszkovit a biotittal a legnagyobb méretű. Rendszerint sok zárványt tartalmazott.

Rutil. Önálló ásványként nem jelent meg, csak zárványként találtuk egyes ásványokban vékony tűk formájában. Színtelen, illetve oly kicsi, hogy nagy fénytörése miatt feketének látszik.

Turmalin. Mindig oszlopos megjelenésű, a trigonális jelleg legtöbbször kitűnően kivehető, néha a betetőző lapok is megvoltak. Két válto-

zata is előfordult. Egyik igen gyenge pleochroizmust mutatott, halvány-rózsaszín, néha majdnem szintelen, másiknak erős a pleochroizmusa, barna és világossárga. A turmalin főleg savanyú intruzív kőzetekkel kapcsolatban fellépő pegmatittelérek fontos ásványa. Egyik szép elő-



9. ábra.

fordulása Aranyosbánya környékén van, származási helye valószínűleg a Gyalui havasok, vagy a Déli Kárpátok vonulata. (9. ábra)

ÖSSZEFOGLALÁS.

Vizsgálataink során a következő eredményekre jutottunk:

A Maros lebegtetett hordalékának agyagos frakciója általában magas vízálláskor nagyobb, homokos frakciója pedig alacsony vízálláskor.

Az egyes évszakok árhullámjainak szemcseösszetételi görbéje elég élesen elkülönül egymástól.

A kémiai összetételből megállapítható, hogy a SiO_2 mennyisége magasabb értéket alacsony vízállásnál, vagyis akkor, amikor a homokos frakció az uralkodó, alacsonyabb értéket a tavaszi magasabb vízállásnál érte el, amikor az agyagos-iszapos frakciók voltak túlsúlyban. A Tiszánál ez a megállapítás nem volt érvényben.

A K_2O tartalom a nyári időszakban aránylag tekintélyes, ugyanekkor alacsony a Na_2O és SiO_2 tartalom, ami esetleges öntözésnél lényeges szerepet játszik.

A talált nyomelemek a következők: Cr , Pb , Sb , B , Be , Li , Ge , V , Sr , Ba , egyes mintákban Ni .

A lebegtetett hordalék anyagában andezitekre jellemző ásványos elegyrészeket nem találtunk. A lebegtetett hordalék valószínű származási helye a Mezőségtől nyugatra és délnyugatra lévő heggyvidék.

Készült a Szegedi Tudományegyetem Ásvány. Közettani Intézetében.
Igazgató: Dr. Koch Sándor egyetemi tanár.

The Mineralogical and Chemical Investigation of the Floating Material of the Maros and Tisza

by J. MEZŐSI and É. DONÁTH

Among the rivers of Hungary the floating material of the Maros has as yet not been investigated quantitatively and mineralogically. Our examinations involved the quantitative and mineralogical composition of the floating material of the Maros as well as the chemical composition of the floating material of the Maros and Tisza.

Fig. 1. illustrates the total amount of the dissolved salts, as well as the floating material of the Maros, furthermore the height of the two rivers and finally the sandy one granule 0,016—0,128 in diameter, muddy (0,02 — 0,016 mm. \varnothing) and clayey (smaller than 0,002 mm \varnothing) fractions, respectively of the floating material. The increase of its amount generally depends upon the height of the water. The wind and the local rainfall conditions influence the change of the amount of the floating material to a great extent and the deviations from the usual quantity were always due to the causes mentioned above. Neither the Tisza nor the Maros are ever saturated with floating material corresponding to the rapidness of their flow. The change in concentration of the Maros ranges very widely from 50 g/m³ to 4530 g/m³. The samples taken every four days were separated into 7 fractions. On plotting, these fractions were reduced into three sections. The first group consisted of the clayey fraction, the second of the muddy and the third of the sandy one. Granules larger than 0,128 mm \varnothing were very rare and occurred in minimal amounts, mostly they were micae and were thus practically negligible. Usually the amount of the clayey fraction was the greatest at the time of the high water level in spring. Progressing toward the low water level of winter the amount gradually decreased.

The same holds good for the muddy fraction. After the subsiding of the inundations in spring and early summer, the sandy fraction became usually dominant the only exceptions were the two outstanding values in the month of August. The sandy fraction attained its highest value during the winter when in some cases it amounted to over 90 per cent of the floating material. The corresponding fractions of the different inundations are fused on Fig. 2. and on averaging the granule composition curves obtained in spring, summer, autumn and winter they differentiate sharply showing the change of the granule composition of the floating material in the different seasons.

For the chemical investigation the samples were taken once a month from two places of the Tisza, above and below the mouth of the Maros, whereas from the Maros they were taken about 1 km from the mouth. The results are tabulated on Table I. Fig. 3. shows the amounts of SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O of the floating material as a function of the water height of the Tisza and Maros.

As the quantity and quality of the floating material is in the first place a function of the water height the monthly water samples can also only be compared if the character of the rising or subsiding water level is taken into consideration. Thus the floating material analysed in the course of this year were grouped so as to fall into one group and the samples taken at water heights over 0 in spring and early summer, were averaged, whereas on the other hand, the samples taken during the summer, autumn and winter months under 0 were ranged in to a second group (Fig. 4.).

Mrs. M. Földváry kindly examined spectroscopically the floating material. The results are listed on Table II.

The mineralogical investigation of the floating material of the Maros revealed that the mineralogic mixed components characterising the andesites, namely, the twin-banded, more basic plagioklas feldspars, piroxenes, basaltic (basaltous) amfiboles situated in the zones are lacking. Thus it is obvious that the Maros deposited nearly completely all the andesitic substance gathered from the Hargita and Kelemen Mountain-ranges and the snow capped mountains of Görgény on the Mezőség. In the neighbourhood of Szeged the greater part of the substance of the floating material of the Maros originated from the Transsylvanian Ore Mountains, the Hegyes-Drócsa, the snow capped mountains of Kudzsir and the Pojana-Ruszká Mountains. This establishment was also supported by the fact that the floating material in the environment of Szeged also belongs to the rougher fractions, thus having taken a relatively shorter course which is also proved by the less great extent of the wear. The mineralogic mixed components of less high sp. g. like the feldspars, quartz and micae were always dominating and depending upon the rising or subsiding character of the different inondation waves amounted to 30—40 fold. of the minerals having a sp. g. over 2,9. The following minerals could be determined in the floating material: amphibole, apatite, biotite, (Fig. 5) epidote, feldspars (orthoclase, microcline, plagioclase (Fig. 6)), granat, hypersthene, (Fig. 7), kalkspath, chlorite, limonite, magnetite, muscovite, quartz (Fig. 8), rutile, turmalin (Fig. 9), zircon.

Contributions from the Mineralogical and Petrographical Institute of the University of Szeged, Hungary. 1951.

IRODALOM — REFERENCE

1. Babos Zoltán: Magyarország öntözővíz készlete. Vízügyi közlemények. 1950. 3—4. sz.
2. Balló Mátyás: A Duna folyam vegyi viszonyairól Buda-Pest mellett. Mat. Term. Tud. Közl. XI. k. Budapest, 1873.
3. Bogárdi János: Hordalékmozgás folyókban. A Mérnöki Továbbképző Intézet kiadványai. XVII. k. 38. füzet. 1943.
4. Bogárdi János: A lebegtetett hordalék töménysége. Hidrológiai Közlöny. 1947. 9—12. sz.
5. Bogárdi János: Sajó hordalékszámítása és a hordalékos víz ülepítése. Hidrológiai Közlöny. 1950.
6. W. v. Engelhardt: Die Unterscheidung Wasser und windsortierter Sande auf Grund der Korngrößenverteilung ihrer leichten und schweren Gemengteile. Chemie der Erde Bd. XII.
7. Korbely József: A Tisza szabályozása. Debrecen, 1937.
8. Lengyel Endre: Szegedkörnyéki homokfajták összehasonlító közettani vizsgálata. Szegedi Alföldkutató Bizottság Könyvtára. 2. sz. Szeged, 1931.
9. Madós László: A Tisza, Hármas-Körös, Hortobágy folyó és a hortobágyi tárolómedence vizének vizsgálata. Öntözésügyi Közlemények. III. évf. 2. sz. 1941.
10. Miháلتz István: A Tisza lebegő és oldott hordaléka Szegednél. Hidrológiai Közlöny. XVIII. 1939.
11. Pasteiner Dezső: A Tisza folyó lebegő hordaléka. Vízrajzi Évkönyvek. XIII. k. Budapest, 1905.
12. Pákozdy—Ungár—Váradi: A Maros homokjának ásvány-közzetani vizsgálata. Hidrológiai Közlöny. 1949. 3—4. sz.
13. Pálmái Mátyás: Adatok a Maros folyó torlósági szakaszához. Doktori értekezés. Szeged, 1946. kézirat.
14. Poljakov B. V.: Metodika izsledovanij rechn naosev i perekatov. Hidrometeorológiai Szolgálat Kiadása. Moszkva, 1940.
15. Rosenbusch—Wülfing: Untersuchungsmethoden. Stuttgart, 1924.
16. Russel: R. Dana and Ralph Taylor: Roundness and Shape of Mississippi River Snails. The Journal of Geology 1937. No. 3. Ref. Neues Jahrbuch Referate II. 1940. p. 407.
17. Takács Tibor: A Duna lebegő hordaléka Budapesten. Hidrológia Közlöny. X. 1931.
18. W. E. Träger: Über die Zulässigkeit des Schlammverfahrens bei der quantitativen Schwermineralbestimmung in Sedimenten. Chemie der Erde, Bd. XII. 1939/40.
19. Vendel Miklós: Szemnagyságelemzés grafikus ábrázolásáról. Mat. Term. Tud. Értécsítő. 1942.
20. Vendl Aladár: Adatok a Duna homokjának ismeretéhez. Budapest, 1910.
21. Vendl Aladár: A Csepel sziget homokjáról. Földtani Közlöny. 43. k. 1910.
22. Vendl Aladár: A Duna budapesti homokjának ásványi és kémiai összetétele. Anyagvizsgálók Közlönye. 1928.

Elektrografiai vizsgálatok szulfidos ércsiszolatokon

I.

GRASSELLY GYULA

Ércmikroszkópi vizsgálatok során számos esetben volna szükség a vizsgált csiszolat, vagy pontosabban — a csiszolat egy-egy részletének kvalitatív kémiai vizsgálatára, részben annak megállapítására, hogy milyen ásvánnyal is állunk szemben, ha esetleg optikai (ércmikroszkópi) vizsgálatok során a kérdés nem nyert volna teljes tisztázást, részben pedig annak kiderítésére, hogy ércszövetünk tartalmazza-e az általunk kerestett fémeket, pl. a nikkelt. Választ kívánnánk kapni arra a kérdésre is, hogy ez a fém a csiszolat mely részletében koncentrálódik, milyen az illető fémek tartalmazó ásványiszemek eloszlása a csiszolatban.

A vizsgálatot természetesen a csiszolat lényeges sérülése nélkül kell elvégeznünk, hogy a darab legfeljebb ismételt polírozási eljárás után a további vizsgálatokra újra alkalmas legyen. Éppen ezért nem alkalmazható a régebben ajánlott „kifúrásos” eljárás, melynél finom fúróval mintát vettek a csiszolat kérdéses részéből és ezen a kivett minimális mennyiségen végezték el a szokásos kvalitatív vizsgálatokat. Ha ezzel a módszerrel el is végezzük a vizsgálatokat és meghatározzuk a kérdéses rész kvalitatív összetételét, a csiszolatnak éppen a bennünket érdeklő részét a darab kifúrásával tönkretettük.

A fentínél sokkal tökéletesebb az úgynevezett lenyomatos módszer, melynek lényege az, hogy a vizsgálandó fém, vagy ötvözet felületére a kimutatandó alkotórészre specifikus reagenssel átitatott papírt szorítanak és a papíron létrejövő reakció megmutatja, hogy a vizsgálati darab tartalmazza-e a kérdéses fémeket, vagy sem. Ezenfelül pontosan visszaadja az esetleges inhomogenitások eloszlását is. Az eljárás ott vezet célra, ahol a reagens és a kimutatandó alkotórész között közvetlen reakció játszódik le és a keletkezett reakciótermék színes. Számos eljárást dolgoztak ki a vas és az acél különböző zárványainak (kén, szulfidok, foszfor, stb.) ilyen módon történő kimutatására, mely eljárások a metallografiában nyertek alkalmazást.

A lenyomatos eljárást ásványoknál is felhasználták. Újabban *Yagoda* foglalkozott ezüst- és rézszulfidok ilyen módon történő kimutatásával. A vizsgálati papírt először ólomnitrát, majd ezt követően káliumcianid oldattal kezelte és ezután rászorította a vizsgálandó csiszolat felületére. A káliumcianid oldóhatása révén mintegy vékony réteget visz át a csiszolat felületéről a reagenspapírra, amelyen azután, vagy közvetlenül, vagy pedig még ezután következő kezelés révén előtűnik a vizsgált felület lenyomata.

Az említett lenyomatos módszert fejlesztette tovább. *Fritz* és még mások. *Glazunov* és *Jirkovsky* végeztek különösen alapvető és irányadó vizsgálatokat ezen a téren, amidőn kidolgozták az úgynevezett elektrográfiai módszert. Az alapelv és *Fritz* megoldásának alapelve azonos. Megoldásuk lényege abban állott, hogy a vizsgálandó fémeket, ötvözetet, illetve az ebből készült csiszolatot anódnak kapcsolják, vele szemben alumínium-, vagy rézlemez (általában az alkalmazott reagenssel szemben indifferens anyagból készült lemezt) kapcsolnak katódnak. A katódra KCl , vagy K_2SO_4 oldattal átitatott szűrőpapírt, majd erre egy megfelelő reagenssel átitatott papírt helyeznek, mely utóbbi közvetlenül érintkezik a vizsgálandó, csiszolt felülettel. Az elektrolyízis megindításakor a keresett fém jelenlétét és a darabban való eloszlását a megfelelő reakció fellépte jelzi. Áramforrásnak akkumulátor, vagy zseblámpaelemekből álló telep használható. *Jirkovsky* volt az első, aki e vizsgálati módszert egyre inkább ásványok vizsgálatára is kiterjesztette és alkalmazta.

Ásványtani szempontból, különösen éremikroszkópiai szempontból a kérdés igen lényeges és a fenti megoldás sok lehetőséget rejt magában. Éppen ezért szükségesnek látszott a fenti vizsgálati módszert, a módszer alkalmazhatóságát ércsiszolatokon — elsősorban szulfidos érceken — rendszeres vizsgálat alá vetni, annál is inkább, mert míg külföldön — főleg Csehszlovákiában — számosan és eredményesen foglalkoztak e módszerrel, elsősorban metallográfiai vizsgálatok szempontjából, nálunk e kérdéssel ezideig nem foglalkoztak, holott széleskörű alkalmazási lehetősége van nemcsak az ásványtani-éremikroszkópi, hanem ezen túlmenőleg, esetleg korróziós vizsgálatok szempontjából is.

KÍSÉRLETI BERENDEZÉS:

Áramforrásként egy kis, hálózati táplálású egyenirányító berendezést használtam, melyhez megfelelő előtét ellenállással, illetve sönttel ellátva egy voltméter és egy milliamperméter csatlakozott. Az egyenirányítóba egy durva és egy finomabb szabályozásra szolgáló potenciométer, illetve ellenállás volt beépítve. Mérési határok: 0,01 — 5 V, 0,1 — 150 mA. A készülék kapcsolási, illetve felülnézeti rajzát az 1. sz. ábra szemlélteti.

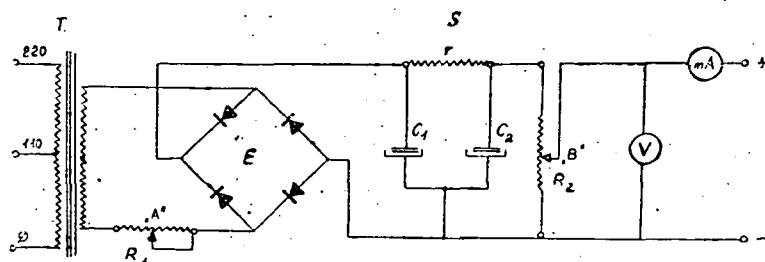
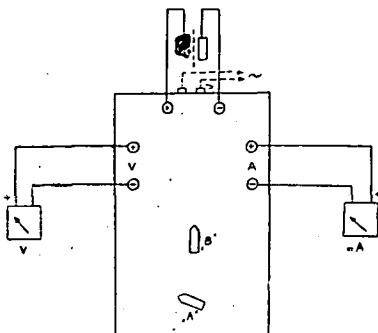
Az egyenirányító adatai a következők (a kapcsolási vázlat szerinti jelölést használva):

Tr: hálózati transzformátor, 110—220 V primér, 10 V szekundér feszültséggel, 10 W terhelésre. *E*: egyenirányító egység, 4 db 35 mm \varnothing szélén tárcsa Graetz kapcsolásban. *S*: szűrőkör, *r* 1 db 5000 Ω -os, 3 W terhelhetőségű rétegellenállás, *c*₁ és *c*₂ 1—1 100 MF-os, 15 V feszültségű elektrolitkondenzátor, *R*₁ 1000 Ω -os szabályzó ellenállás (huzal), *R*₂ 1 0,01 M Ω -os potenciométer. Műszerek: voltméter alapérzékenysége 100 mV, amperméter alapérzékenysége 1 mA.

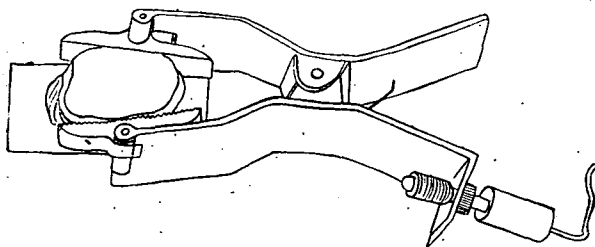
Katódként egy 3x3 cm felületű, 1,5 cm vastag alumíniumlemez használtam, oldalában egy furattal, mely az összeköttetést szolgáló banándugó befogadására szolgált.

A csiszolatoknál, melyeknek nagysága megengedte, már készítésük-nél szembenfekvő függőleges oldalukat párhuzamosra csiszoltam, hogy

a 2. sz. ábrán látható fogóval történő befogásra alkalmasakká váljanak. Ahol ez nem volt lehetséges, a csiszolat aljára csiszoltunk egy síma felületet, ahol azután érintkezést lehetett létesíteni. A befogó segítségével könnyen és jól biztosítható érintkezés.



1. sz. ábra



2. sz. ábra

A VIZSGÁLATOK VÉGREHAJTÁSÁNAK ÁLTALÁNOS MÓDJA:

1. A katódra megfelelő elektrolitoldattal átitatott, majd a fölösleges nedvességtől megszabadított szűrőpapírt helyezünk.

2. A vizsgálathoz használt zselatinpapírt 2—3 percre ugyanebbe az oldatba mártjuk, majd két száraz szűrőpapír között gumihengerlővel áthengerelve, megszabadítjuk a fölösleges nedvességtől és 1 percre a megfelelő reagensoldatba helyezük, majd az előzőhöz hasonló módon ismét eltávolítjuk a fölös reagenst.

3. A fentiek szerint előkészített reagenspapírt, zselatinos felével fölfelé ráteszük a katódon fekvő szűrőpapírra.

4. A vizsgálandó csiszolat polírozott felét ráhelyezzük a zselatin-papírra, a fogóval befogatjuk, vagy más úton létesítünk érintkezést és megindítjuk az elektrolizist. A jelen vizsgálatokat általában 2—10 mA, 2,5—5 V mellett, 60—25 mp időtartam alatt végeztem.

A zselatinos papír fényes, fotópapír kifixálásával, vízzel történő alapos kimosásával, majd elektromos tükrőfényezőn történő megszáritásával állítható elő.

EGYES ALKOTÓRÉSZEK VIZSGÁLATA:

Az eddigiekben az egyes szerzők a vas kimutatására a káliumferro-, illetve a káliumferrocianidot, a réz kimutatására ugyancsak a káliumferrocianidot, a nikkelt a dimetilgloximot, a kobaltot az ammoniumodanidot, vagy a káliumnitritet, ólomra a káliumkromátot, ezüstre a káliumjodidot, illetve a káliumkromátot, zinkre ismét a káliumferrocianidot, arzénre az ezüstnitrátot, bizmutra a káliumjodidot, illetve ezekkel a reagensekkel impregnált papírt alkalmaztak. Amint ebből a vázlatos felsorolásból is látható, az említett reagensnek nem mindegyike specifikus, szelektív hatású, melyekkel a kimutatás a zavaró elemek álcázása nélkül valóban egyértelmű lenne és amely reakciót éppen az alkalmazott reagens szelektivitása folytán minden zavar nélkül lehetne alkalmazni egy-egy fém kimutatására, figyelembe véve az illető ásvány, érc természetéből adódó, lehetséges kísérő fémek esetleges jelenlétét. Így a vizsgálatokat elsősorban ebben az irányban kellett folytatni.

a) Vas kimutatása:

A káliumferrocianid, illetve a káliumferricianid helyett olyan reagenst kerestem, mely részben érzékenyebb az említetteknek, szelektívebb hatású, a II-értékű vassal reagál (tekintettel arra, hogy az anódnak kapcsolt vastartalmú szulfidból a vas mint ferro-ion lép ki) és amelynél nincsen zavaró ion, mely vele intenzív színeződést, vagy csapadékot adna.

Így a kísérletek folyamán igen jól bevált az α - α' -dipiridil, melyet 0,5%-os vizes oldatban alkalmaztam. Ez a reagens csupán a II-értékű vassal reagál, a III-értékűvel egyáltalában nem, ez utóbbi a reakciót egyáltalában nem zavarja ennek következtében és az egyszer már reakcióba lépett ferro-vas védve van a további oxidációtól. Az irodalmi adatok szerint a II-értékű vasnak az említett reagenssel történt kolorimetrikus kvantitatív meghatározásánál csupán a mangán és a zink zavar, az előbbi sárgás színeződést, az utóbbi szintelen zavarosodást idézve elő.

Ezen kissé hiányos adatoktól eltérően azonban bányavizek ferrofeiri tartalmának éppen ezzel a reagenssel végzett meghatározásai során úgy találtam, hogy a kolorimetrikus meghatározást az oldatok réztartalma is befolyásolja, kékes-kékeszöld színeződést okozva. Ez a tény zavart jelent ugyan a kolorimetrikus kvantitatív meghatározásnál, azonban a mostani vizsgálatok céljának szemszögéből nézve éppen előnyös, mert míg a rézmentes vasszulfidok erősebb-gyengébb piros szín-

nel (1. sz. lenyomat), vasmentes rézszulfidok kék-kékeszöld színnel, addig a réz-vastartalmú szulfidok, mint pl. a kalkopirit, a két szín keverékével — enyhén lilásba hajló piros színnel — reagálnak.

Igy az α — α' -dipiridilnek, mint új reagensnek az elektrografiai vizsgálatoknál való hevezetésével lehetőségünk nyílik egyszerre és egymás mellett kimutatni az említett összetételű szulfidokat, illetve a vasat és a rezet.

A reagenst kipróbáltam többek között több-enargit, illetve tetraedrit csiszolaton, melyek kisebb-nagyobb szemcséjű, vagy egészen finom eloszlású piritet, illetve kalkopiritet tartalmaztak. A pirit szemcsék helyén jelentkezett mindenütt a jellegzetes piros színeződés, a tiszta enargit, illetve tetraedrit részleteknek megfelelően a lenyomaton kékes-kékeszöld színeződés lépett fel, míg a kalkopirit szemcsék helyén ugyanaz a lilás árnyalatú piros színeződés volt észlelhető, mint amely teljesen tiszta, homogén kalkopiritnél is mutatkozott. A 2. sz. képen jól megfigyelhető az apró, tiszta piritszemek eloszlása az alapot képező enargitban. A lenyomatban az egészen finom piritszemcsék is élesen jelentkeznek.

A reagenst jó eredménnyel alkalmaztam az alábbi ásványok vastartalmának kimutatására:

pirit	— FeS_2	pentlandit	— $(Ni, Fe)_9S_8$	safflorit	— $(Co, Fe)As_2$
markazit	— FeS_2	bravoit	— $(Ni, Fe)S_2$	kalkopirit	— $CuFeS_2$
pirrhotin	— FeS	arzenopirit	— $FeAsS$	bornit	— Cu_5FeS_4
		löllingit	— $FeAs_2$	stannin	— Cu_2FeSnS_4

Ugyancsak jól lehetett alkalmazni az alábbi ásványok csekély vas szennyezésének kimutatására:

linneit	— Co_3S_4	ullmannit	— $NiSbS$	szfalerit	— ZnS
		smaltin-chloantit	— $(Ni, Co)As_3$		

A fentiekben felsorolt ásványok összetétele alapján tehát nem zavarják a vasnak α — α' -dipiridillel elektrografiai úton történő kimutatását a $Cu, Co, Ni, Zn, As, Sb, Sn, Pb$, tekintettel arra, hogy ezen fémeket tartalmazó ásványokban a vasat egyértelműleg ki lehetett mutatni. Semmiféle álcázás nem volt szükséges. Ahol réz is volt jelen, a réz és a vas együttesen, a már előbb említett színnel jelentkeztek. Külön vizsgáltam még galenit és nikkelin csiszolatot ezzel a reagenssel, azonban a reakció negatív volt, a papíron színeződés nem volt észlelhető, vagyis a vizsgált darabok egyrészt nem tartalmaztak vasszennyeződést, másrészt pedig az ólom és a nikkel sem zavarják a reakciót, a vas kimutatását.

A zselatinpapírt fenti vizsgálatok alkalmával először 10%-os ammóniumszulfát oldattal, majd a reagenssel preparáltam. Az elektrolizist általában 1 percig 8—10 mA mellett folytattam.

Megjegyzendő, hogy míg a kalkopirit, vagy a stannin esetében a vas és a réz együttesen halvány liláspiros színnel jelentkezett, addig a bornitnál, ha a csiszolatot 1 percig tettem ki 10 mA-es áram hatásának, csupán rézreakciót kaptam, míg a vas legfeljebb a bornitban lévő piritszemcsék helyén jelentkezett, de magának a bornitnak megfelelő

helyeken a papír zselatinos felén a vasra jellemző színeződés nem volt észlelhető. Ellenben a papíron átnézve jól lehetett látni, hogy a vasra jellemző színeződés a papír belsőbb rétegébe húzódott be, míg a felületen csupán a réztől származó kékeszöld színeződés maradt vissza. Ha a behatás csak 3–4 mA mellett 20–25 mp-ig tartott, jelentkezett már a jellemző együttes vas és rézreakció, csak gyenge intenzitással.

b) Réz kimutatása:

A fentiek szerint a vas reagensre tökéletesen alkalmas egyúttal a réz kimutatására is.

Ettől függetlenül megvizsgáltam még egy érzékeny rézreagensnek; a benzoinoximnak az alkalmazhatóságát. A benzoinoximot 5%-os alkoholos oldatban használtam. A rézzel zöld színeződést ad, mely ammóniagáz hatására még erőteljesebb lesz.

A benzoinoximot alkalmaztam kalkopirit, bornit, kalkozin, enargit, tetraedit, stannin, linneit réztartalmának kimutatására, azonban a réz kimutatásánál a vasnál is alkalmazott reagens a benzoinoximmal szemben előnyben részesítendő, már csak azért is, mert a vas kimutatásánál egyúttal — amennyiben jelen van — a réz is ki tudjuk mutatni az előbbivel, másrészt pedig mivel a benzoinoximos papíron a vas gyengébb-erősebb sárgás színeződést idézett elő, mely, különösen csekély mennyiségű réz esetében, midőn ennek a reagenssel adott sárgászöld színeződése is gyenge, esetleg zavarhatja a réz felismerését.

Egy linneit csiszolatról vasreagenssel készült lenyomaton látható, hogy réz is van jelen a vas mellett. Ugyanerről a csiszolatról benzoinoximmal készült lenyomaton észlelhető volt, hogy a rézreakció valóban ott jelentkezik erőteljesebben, amely helyeken jelenlétét már a vas kimutatása alkalmával egyúttal megállapítottuk. A 3. sz. lenyomat kalkopiritet és pirrhotint tartalmazó csiszolatról készült α - α' -dipiridillel. A pirrhotin piros, míg a kalkopirit ugyanazt a színrnyalatot adja, mint a tiszta, homogén kalkopiritekről készült lenyomatok általában. Kalkopiritet tartalmazó tetraedit csiszolatról vasreagenssel készült lenyomaton a kalkopirit szemcsék jól és élesen megkülönböztethetők, liláspiros színükkel (a kalkopirit $Cu + Fe$ reakciója) jól kiválnak kékeszöld színű környezetükből (a tetraedit Cu reakciója), míg ugyanerről a csiszolatról benzoinoximmal készült lenyomaton már ez utóbbi reagens rézreakciója (zöld színeződés) dominál és a kalkopirit szemek már nem tűnnek jól ki, erősen fedve vannak.

A benzoinoxim is igen jól alkalmazható, főleg akkor, midőn csupán a réz kimutatásáról van szó, azonban midőn a vas és a réz együttes kimutatására van szükségünk, az α - α' -dipiridil alkalmazása előnyösebb, mivel ezzel a reagenssel a vas és a réz egyazon ásványszemcsében is, vagy külön-külön, más-más ásványszemcsékben is egyszerre és jól megkülönböztethetően mutatható ki.

c) Nikkel kimutatása:

A nikkel kimutatására az általánosan jól bevált reagenst, a dimetilglioximot használtam, 1%-os oldatban. A kérdés az volt, hogy a vas, réz, kobalt mennyiben okoznak zavart a nikkelnek elektrografiai úton az említett reagenssel történő kimutatásánál.

A reagenst először tiszta nikkellinnel próbáltam ki. (12. sz. lenyomat). A reagenspapírt először, akárcsak a vas, vagy a réz kimutatásánál 10%-os ammoniumsulfátoldattal, majd ezután 1%-os alkoholos dimetilglioxim oldattal kezeltem. Az elektrolízist ebben az esetben 1 percig 10 mA mellett végeztem, majd ezután a papírt ammoniagőzbe tartottam.

A vas és a réz mellett vizsgálva a nikkelt kimutathatóságát, a következők voltak megállapíthatók: ha a reagenspapírt a reagenssel való preparálás előtt Seignette só oldattal is kezeljük — jöllehet a vas ennek ellenére is idéz elő színeződést — a nikkeltartalmú szemcsék a lenyomaton élénk, jellegzetes liláspiros színükkel, még apróbb szemcsék esetében is kiemelkednek a vastól színezett környezetből. Pirrhotint, pentlanditot, bravoitot tartalmazó csiszolatokat használtam fel a vizsgálatok céljaira. A 4., 7., 9. sz. lenyomatok ezekről a csiszolatokról készültek vasreagenssel, míg az 5., 8., 10. sz. lenyomatok ugyanezekről a csiszolatokról nikkelt-reagenssel. A képeken jól látható a nikkeltartalmú szemcsék eloszlása a csiszolatban. A 4. sz. lenyomat színeződése pedig azt is megmutatja, hogy az alapot képező pirrhotin réztartalmú, azonkívül, hogy kalkopiritet is tartalmaz külön szemcsékben, amint az egy benzoinoximos papíron készült lenyomaton is látható volt. A dimetilglioximos papíron kalkopiritszemcsék helyén a benzoinoximmal kapott rézreakciókhoz hasonló színeződés jön létre, mely azonban, akárcsak a vas előidézte színeződés, nem fedi el és ennek következtében nm is zavarja a nikkelt okozta színeződést. Egy pirrhotin, pentlandit, kalkopirit tartalmú csiszolatról vasreagenssel készült lenyomaton jól észlelhető a rézmentes vassulfid és a rézvassulfid előidézte színeződés közti különbség mint a 3. sz. lenyomaton). Egy másik lenyomat ugyanerről a csiszolatról készült dimetilglioximos papíron. A kalkopirit helyén zöldes színeződés lépett fel, mely mellett azonban a nikkeltartalmú pentlandittól származó jellegzetes nikkelt színeződése jól felismerhető volt, még egészen apró szemcsék esetében is.

A végzett vizsgálatok alapján a vas és a réz a nikkelt dimetilglioximmal történő kimutatását nem zavarják. A kimutatás akkor is kifogástalan, ha a reagenspapírt előzetesen nem kezeljük Seignette só oldattal.

Vizsgáltam továbbá a nikkelt kimutathatóságát kobalt-, valamint antimon tartalmú ásványoknál is, így smaltin-chloantit, illetve az üllmannit esetében. A vizsgált ásványok igen csekély vasat tartalmaztak. A nikkelt kimutatása dimetilglioximmal tökéletes volt anélkül, hogy a kobalt zavart okozott volna (13., 15. sz. lenyomatok). Az említett csiszolatok lenyomatában a kobaltban gazdagabb, helyesebben a kobalt-tartalmú részeknek megfelelően, mint azt a 13. sz. lenyomaton is láthatjuk, a dimetilglioximos papíron a kobalttól származó sárgás színeződés lép fel, mely azonban a nikkelt kimutatását egyáltalában nem zavarja.

A nikkelt kimutatását az alábbi ásványokon alkalmaztam:
 nikkeltin — $NiAs$ üllmannit — $NiSbS$ smaltin-chloantit — $(Ni, Co)As$,
 pentlandit — $(Ni, Fe)_2S_2$ bravoit — $(Ni, Fe)S_2$

Az elvégzett vizsgálatok alapján a nikkelt kimutatásánál nem zavar-
nak a *Fe*, *Cu*, *Co*, *As*, *Sb*, vagyis azok a fémek, melyekre nikkeltartalmú
ásványokban számítani lehet, melyek akár magához a molekulához
tartoznak, akár pedig izomorf szennyezésként vehetők számításba.

A továbbiakban megkíséréltem, hogyan lehetne a vasat és a nik-
kelt, sőt esetleg még a rezet is egyszerre, egymás mellett kimutatni.
A vasnál, illetve a nikkelnél alkalmazott reagenst egyenlő arányban
elegyítettem és a zselatinpapírt ezzel az oldattal kezeltem. A Seignette
oldattal való kezelés elmaradt. A vas enyhén barnás rózsaszínnel, ugyan-
ekkor a nikkelt a kandesnél valamivel halványabb liláspiros színnel
jelentkezett, sőt a kalkopirit szemcsék helyének megfelelően, halványan
ugyan, de még a rezet jelentő sárgászöld színeződés is megfigyelhető
volt. Tehát a két reagens elegyítésével a vas és a nikkelt egyazon folya-
matban egymás mellett jól kimutatható, sőt halványan még a réz is
jelentkezik. A 6. és a 11. sz. lenyomatok készítésénél a fenti reagens-
elegyhez még benzoinoximot is adtam. A nikkeltartalmú szemek helye
élesen jelentkezik, a 6. és a 11. sz. lenyomatok készítésénél a fenti rea-
gens-elegyhez még benzoinoximot is adtam. A nikkeltartalmú szemek
helye élesen jelentkezik, a 6. sz. képen ismét felfedezhető a kalkopirit.

Az említett lenyomatok a 12. sz. kivételével 6–8 mA mellett 25–30
mp alatt készültek. Elektrolitként *KCl* oldatot használtam.

d) Kobalt kimutatása:

A kobalt kimutatására az egyes szerzők általában az ammonium-
rhodanidot ajánlják. A kimutatást a nikkelt nagyobb mennyiségben za-
varja, amennyiben szintén kék színeződést okoz. Zavar még a *Cu*⁺⁺ és
a *Fe*⁺⁺⁺ is.

A kobaltnak az említetténél érzékenyebb reagense az α -nitroso-
— β -naftol, melyet 1%-os ecetsavas oldatban alkalmaztam (1 g rea-
gens oldva 50 ml jégcetben és vízzel 100 ml-re hígítva). A reagens
érezékenyebb ugyan az ammoniumrhodanidnál, azonban ennél is fenn-
állanak bizonyos zavaró körülmények. Így zavar a *Cu*⁺⁺ és a *Fe*⁺⁺⁺.
Ehhez a vizsgálatok alapján hozzátehetjük még, hogy bizonyos mér-
tékekben zavar még a *Fe*⁺⁺ is. Azonban míg az előbb említett két ion a
reagenssel preparált papíron a kobaltéval azonos barna színeződést idéz
elő, tehát egymástól nem különböztethetők meg, addig a *Fe*⁺⁺ haragos
olajzöld színeződést okoz, így a kobalt előidézte színeződéstől jól meg-
különböztethető. Nem zavar ellenben a rhodanidos reakcióval szemben
a nikkelt. A vizsgálandó csiszolattal mindenestre előbb a vas- és réz-
reakciót végezzük el α - α' -dipiridillel, mely megmutatja, hogy az emlí-
tett fémek jelen vannak-e vagy sem. Amennyiben nincsenek jelen, vagy
csak minimális mennyiségben — főleg a réz — a kobalt kimutatása az
említett reagenssel kifogástalan eredményt ad.

A kobalt kimutatásánál a zselatinpapírt először *KCl* oldattal, majd
a reagens ecetsavas oldatával kezeltem. Ez utóbbiban azonban a papírt
legfeljebb 1 percig hagytam, majd folyóvíz alatt jól leöblítettem a
papírt mindkét oldalát, két szűrőpapír közti áthengerléssel eltávolítottam
a fölösleges nedvességet és az elektrolizist 5 mA-rel 20–25 mp-ig
végeztem. Így eljárva tökéletesen éles képet kaptam, mint azt a 14.
sz. — ullmannitról készült. — felvételen is láthatjuk.

A 13. sz. lenyomat ullmannitról készült dimetilglioximos papíron a nikkelt kimutatására. Jól látható ezen, hogy a nikkeltreakció következtében liláspiros színnel jelentkező ullmannit szemeket keskeny sárgás sáv határolja, mely nikkelt nem tartalmazott. A 14. sz. lenyomaton, mely ugyanerről a csiszolatról készült α -nitroso- β -naftolos papíron, éppen ezeken a helyeken jelentkezik erőteljesen a kobalt reakciója barna szőneződés formájában, jelezve, hogy az ullmannitot körülvevő szegély kobalttartalmú. Természetesen ez a szegély éremmikroszkóp alatt is észlelhető volt, ott csupán azt nem lehetett pontosan megmondani, hogy tulajdonképpen miből is áll.

A kobalt kimutatására a fenti reagenst az alábbi ásványoknál alkalmaztam:

safflorit — $(Co, Fe)As_2$ smaltin-chloantit — $(Ni, Co)As_2$
linneit — Co_3S_4 ullmannit — $NiSbS$

Megjegyzendő, hogy a vas mindegyik említett ásványból kimutatható volt, ezenfelül a linneit kevés rézet is tartalmazott, melynek jelenlétét mind a dipiridiles, mind a benzoinoximos reakció kimutatta, azonban nem zavarta, annál is inkább nem, mert kimodottan kobalt ásványról lévén szó, a kobalt mennyisége túlnyomó volt.

Az eddigi vizsgálatok alapján nem zavarják tehát a kobalt kimutatását a Ni , As , Sb , kisebb mennyiségben a vas, mely elektrolízis alkalmával ugyis Fe^{++} alakban megy oldatba, zavar ellenben, különösen nagyobb mennyiségben a Cu^{++} , mely a kobaltéval azonos szőneződést okoz.

Amennyiben a zselatinpapírt a reagensoldatban húzamosabb ideig áztatjuk, majd nem mossuk le alaposan és nem távolítjuk el tökéletesen a fölösleges nedvességet (ez utóbbi bármely más kimutatásnál fennáll), valamint túllépjük az 5 mA-t és a fent megadott időtartamot, a kapott lenyomat nem lesz éles, hanem összefolyó, elmosódott.

e) Ezüst kimutatása:

Az ezüst kimutatására az alábbi megoldás igen előnyösen alkalmazható: a katódon fekvő szűrőpapírt is, valamint a zselatinpapírt is káliumbromid oldattal kezeltem, majd a csiszolatot ráhelyezve a reagenspapírra, 10 mA-rel, 1 percen át elektrolizáltam, végül a papírt egyszerű fényképezeti előhívóval kezeltem. A csiszolat ezüsttartalmú helyeinek megfelelően a lenyomaton a kivált ezüstitől származó fekete szőneződés lépett fel.

Az ezüst fentiek szerinti kimutatását az alábbi ásványoknál próbáltam ki:

dyskrasit — Ag_3Sb stromeyerit — $Ag_2S \cdot Cu_2S$

A stromeyerit mellett kalkopirit, covellin, tetraedrit, galenit volt, zavart egyik sem okozott. A lenyomaton — éremmikroszkóp alatt vizsgálva — jól meg lehetett figyelni a stromeyeritnek, vagy a dyskrasitnak az ércszövetben való legfinomabb eloszlását is. Az ezüstnek fenti módon történő kimutatásánál az eddigi vizsgálatok folyamán zavaró körülmények nem léptek fel.

e) *Őn kimutatása:*

Az őn kimutatására a kakothelin reakció jól felhasználható. A brucinból készült kakothelin hidegen telített vizes oldatát használtam és fém őnnal elvégezve a szokásos módon a reakciót, tökéletes lenyomatot kaptam. A lenyomat színeződése lila. Őntartalmú ásványként csupán stannin állotti rendelkezésre, azonban míg a vas és a réz együttes kimutatása a dipiridiles, vagy külön a réz kimutatása a benzoinoximos reakcióval tökéletes volt, addig az őn kakothelinnel a stannin vizsgálatánál csupán igen gyenge, halvány színeződést adott. Ennek ellenére az említett reakció igen alkalmas lehet őnbevonatok sérülésének kimutatására, „letérképezésére“.

A továbbiak folyamán vizsgálni kívánom még a *Pb, Zn, As, Sb, Hg* kimutatási lehetőségeit szulfidos ércásványokon, majd a megfelelő elemek kimutatását oxidos ércásványokon. Ugyancsak további vizsgálatok tárgyát képezi az ugyanezzel a megoldással létrehozható elektrolitos szerkezetétetés is, melyre már az eddigiek folyamán is több jó példát láttam.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS:

Hálás köszönetemet fejezem ki ezúton is prof. dr. R. Jirkovsky-nak (Ostrava, Csehszlovákia) azon szívességéért, hogy részemre több, e tárgykörbe tartozó cikket megküldött és figyelmemet néhány fontos forrásmunkára felhívta.

ELECTROGRAPHICAL INVESTIGATIONS ON SULPHIDE ORE POLISHED SECTIONS

For the qualitative chemical investigations of alloys, iron and steel mainly Csecho-Slovak investigators, in the first place *Glazunov, Jirkovsky* and co-workers have elaborated a new method, the so-called electrographical method. This method enables the rapid detection of the metals contained in the various alloys, without that the sample should be damaged. Jirkovsky applied this method to an always greater extent also for the examination of minerals. The essence of the procedure is that the sample to be investigated is connected as anode, whereas an aluminumplate opposite is used as cathode. Between the two a paper is incerted impregnated with a suitable electrolyte and reagent solution. At the electrolysis metalions migrate from the polished section used as anode into the gelatin paper and the proceeding of the expected reaction on the test-paper or its non-occurrence shows the presence or absence, respectively, of the anticipated metal.

From the mineralogical point of view, particularly from that of the investigations of ore-tissues this solution is very significant and involves many possibilities.

It enables the qualitative chemical examinations of polished sections or parts of them without impairing the polished section. This is especially important in cases in which some component of the ore-tissue to be examined cannot be determined by simple optical examination. Whereas if with this method the qualitative composition of the mineral granule in question is determined, or at least if we succeed in detecting one or two metals involved we approach the solution of the question the determination of the so far unknown ore-mineral.

Another advantage is that the print obtained corresponds exactly to that of the polished section and can always be compared with the original one, and that the various ore-minerals occurring in the ore-tissue can be precisely localised. Furthermore the procedure also renders possible structure etching which provides valuable data at the investigation of polished sections too.

A small rectifier-apparatus was used at the investigations. Its connection and data can be seen in the Hungarian text (Fig. 1).

Forceps shown on Fig. 2. was used for the seizure of the polished sections and for the inducing about of the contact as well. For small sections a plane surface was ground on the bottom where a contact could be brought about.

The general method of the examinations: a filter paper impregnated with an electrolyte solution was placed onto the cathode, and onto this the test paper with its gelatinous surface face up. The test paper was prepared by extracting the silver halide salts from a glossy photographic paper with hypo, washing thoroughly and drying on a glossy surface. The paper prepared in this manner was first immersed for two or three minutes in the same electrolyte solution which was also used for the filter paper and then the excess moisture was removed by blotting between filter paper with aid of a rubber roller. Then it is placed for one minute in the suitable reagent solution and the excess reagent removed as before, finally the test section is inclined onto the gelatin surface. The examinations were generally carried out with 3—10 mA, 2.5—5 V and during a time interval of 60—25 seconds.

Hitherto usually the following reagents, test papers impregnated with these reagents, respectively, were used for the detection of the different metals:

potassium ferrocyanide: iron, copper, zinc

potassium ferricyanide: iron

dimethylglyoxime: nickel

potassium iodide: silver, bismuth

ammonium rhodanide: cobalt

potassium nitrite: cobalt

potassium chromate: lead, silver

silver nitrate: arsenic

The first task at these investigations was to seek for reagents beside from those employed so far for electrographic investigations, or partly to substitute them, which owing to their specific selective

action-render possible the rapid detection, free of interfering conditions of the metals.

The detection of iron: thus in the course of the examinations the α - α' -dipyridyl was very satisfactory on using it in an aqueous solution of 0.5 per cent. This reagent only reacts with ferrous iron and not with ferric, the latter does not interfere the reaction and the ferrous iron which has already once undergone a reaction is protected from further oxidation. According to the literary data at the quantitative colorimetric determination also ferrous iron with the mentioned reagent merely manganese and zinc interfere the former produced a yellow colour the latter a colourless turbidity.

However, in the course of other investigations it was found that copper also interferes with the colourimetric determination causing a bluish-green colourization.

Although this fact interferes at the colorimetric quantitative estimation, however, from the point of view of the present investigations it is just advantageous because whilst the copper-free iron sulphides react with a deeper or lighter red colour, the iron-free copper sulphides with a bluish-green colour the copper-iron sulphides on the other hand like e. g. chalcopyrite react with mixture of the two colours — with a red colour playing into a gentle violet.

Thus the introduction of the α - α' -dipyridyl as a new reagent for electrographical examinations opens up the possibility of detecting simultaneously and parallel the sulphides of the composition mentioned above.

The reagent was employed successfully for the detection of the iron sulphide. For the enumeration of the ore minerals see the Hungarian text.

In the course of the examinations no interference occur thus *Cu, Co, Ni, Zn, Pb, As, Sb, Sn* did not interfere considering that the iron in minerals containing these metals could unequivocally be established. Masking was nowhere needed.

The examinations were usually carried out for 1 minute at 8–10 mA. As electrolyte a 10 per cent ammonium sulphate was used. The print was in all cases well distinguishable. It should be mentioned that in the case of bornite the print bearing the characteristic colour of iron+copper could only be obtained if the sample was exposed at the utmost for 20–25 seconds to the action of a current of 3–4 mA. At the conditions described above nearly the pure copper reaction appeared.

The detection of copper: the use of α - α' -dipyridyl enabling the simultaneous detection of iron and copper makes really speaking the application of a specific copper reagent superfluous. If only the detection of copper is involved a 5 per cent alcoholic solution of benzoin-oxime can successfully be employed. The sulphides containing copper produce a green colourization on the test paper treated with the reagent. If the simultaneous detection of iron and copper is desired the use of the iron reagent is preferable.

The detection of nickel: for this purpose dimethylglyoxime the commonly well applicable reagent of nickel was used in an 1 per cent

alcoholic solution. The print was exposed for a short time into ammonia. The reagent was first of all tested with pure nickeline (Print No. 12). An ammonium sulphate solution of 10 per cent was used as electrolyte, and the electrolysis was continued for 1 minute at 10 mA. The detection of nickel was investigated in presence of iron, copper and cobalt. Prints 4, 7, 9. were prepared with iron reagent from polished sections containing pentlandite, pirrhotite and bravoite, whereas prints 5, 8, 10. were prepared from the same polished sections with nickel reagent. The grains containing nickel protrude well from their environment coloured by the iron through their characteristic bright violet-red colour. Masking with Seignette salt is unnecessary, the nickel can also be detected without that it would be interfered with by the colourization originating from iron. On dimethylglyoxime test paper the chalcopyrite grains yield a greenish colourization which, however, does not cover that of the nickel, thus copper does not interfere with the detection of nickel. The print exhibited a yellowish colourization corresponding to the parts containing cobalt (Prints 13, 15.) The detection of nickel was tested on the minerals enumerated in the Hungarian text.

According to the investigation carried out iron, copper, cobalt, arsenic, and antimony do not interfere, i. e. the metals which are probably contained in nickel minerals, belonging either to the molecule itself or which are contained as isomorphous impurity.

On a gelatinous test paper treated with a mixture of the iron- and nickel reagents in equal proportions iron and nickel can be simultaneously detected. The iron appears as a brownish pink colourization, the nickel with a somewhat fainter violet-red colourization than usual. For the preparation of Prints 6. and 11. benzoinoxime was still added to the reagent. The yellowish-green colourization characterising copper can also be faintly observed. The localisation of the grains containing nickel is well defined. The mentioned prints but for No. 12. were prepared during 25—30 seconds at 6—8 mA. Electrolyte: a solution of *KCl*.

The detection of cobalt: a larger amount of nickel interferes with the detection of cobalt by means of ammonium rhodanide as it produces a blue colourization similar to that of cobalt.

A sensitive reagent of cobalt is α -nitroso- β -naphthol (1 g. reagent dissolved in 50 ml. glacial acetic acid diluted with water to 100 ml). In the case of this reagent certain interfering circumstances also prevail. Cu^{++} and Fe^{+++} cause the same brown colourization as cobalt. Fe^{+++} produces a deep olivegreen colourization on the test paper treated with the reagent. At the investigations the iron goes into solution as Fe^{++} thus the interfering action of Fe^{+++} must not be taken into account, whereas the colourization caused by Fe^{++} can be distinguished from the brown colour produced by cobalt, i. e. — particularly when smaller quantitative amounts are involved — iron does not interfere whilst Cu^{++} does. It is essential that nickel does not cause any interference, thus, this reagent is very suitable for the identification of the various details of polished sections containing cobalt- and nickel minerals.

The gelatin paper was first treated with a solution of *KCl* and then for one minute with the acetic acid solution of the reagent. Then

the paper was well wash out under the tap and the excess moisture removed. On carrying out the electrolysis for at the most 20—25 seconds at 5 mA a perfectly well distinguishable print is obtained as can also be seen on the photo prepared from the ullmannite No. 14. On Print 13. prepared from the same section it can be well seen that the ullmanite grains are bordered by a narrow nickel free yellow band. On Print 14. prepared with the cobalt reagent appears just on these places intensively showing that the band surrounding the ullmannite contains cobalt.

The minerals used for the examinations are enumerated in the Hungarian text. *Ni*, *As*, *Sb*, and in smaller quantities iron which as it is goes into solution as Fe^{++} does not interfere, however, Cu^{++} interferes.

The detection of silver: the filter paper on the cathode as well as the gelatin paper were treated with a solution of potassium bromide and then the polished section was placed onto the test paper, and electrolysis carried out for 1 minute at 10 mA. Then the test paper was developed. The presence of silver was exhibited by the black colourization of the test paper originating from the reduced silver. The procedure was also applied to stromeyerite and dyskrasite. The smallest details were well distinguishable on the print (particularly this was well visible under the metal microscope between crossed nicols). There was no interference.

The detection of tin: investigations were carried out with metal tin and stannite. The gelatin paper was impregnated with a could saturated aqueous solution of kakotheline. The presence of tin was shown by the lilac colourization. In the case of stannite the colour was very faint, however, the iron and copper reaction performed with the suitable reagents was perfect.

Detection of iron, iron sulphides, arsenides, respectively, with α - α' -dipyridyle. See prints No. 1., 2., 3., ~~5~~ 7., 9.

Detection of nickel, nickel sulphides, arsenides etc. with dimethylglyoxime. See prints No. ~~3~~ 8., 10., 12., 13., 15.

Simultaneous detection of iron and nickel, iron and nickel sulphides etc. with dipyridyle + dimethylglyoxime + benzoinoxime.

See prints No. 6., 11.

Detection of cobalt, cobalt sulphides, arsenides etc. with α -nitroso- β -naphthol. See prints No. 14., 16.

Contribution from the Mineralogical and Petrographical Institute of the University of Szeged. Hungary. 1951.

IRÓDALOM:

1. *Schneiderhöhn — Ramdohr:* Lehrbuch der Erzmikroskopie Bd. I. II. 1934, 1931.
2. *Ramdohr:* Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. 1950.
3. *Lange:* Kolorimetrische Analyse. 1942.
4. *Feigl:* Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 1935.
5. *Rudzik:* Selektive Analyse von Metallen in Salzgemisch. 1941.
6. *Böttger—Heyrovsky—Jander—Pfundt—Sander:* Leitfähigkeit, Elektroanalyse und Polarographie. 1936.

7. *Berglund—Meyer*: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren, 1940.
8. *Yagoda*: The localization of copper and silver sulfide minerals in polished sections by the potassium cyanide etch pattern. The Amer. Min. Vol. 30. No. 1,2, 1945.
9. *Jirkovsky*: Elektrographische Methoden, Mikrochemie, Bd. XVI, 1934.
10. *Jirkovsky*: Glazunov, tvorca novych chemickych metod-elektrografické a plano-chronometrické. Hutnícké listy, ročník III, 1948.
11. *Jirkovsky*: Gediegenheitsprüfung in der Dokimastik mittels Tüpfelreaktionen Mikrochimica Acta, Bd. I, 1937.
12. *Jirkovsky*: Nová metoda ke kvalitativnímu stanovení malých množství niklu a kobaltu v ocelích, bez porušení vzorku, Chem. listy 25, 1931. Chem. Zbl. 1931.
13. *Glazunov*: Über das elektrographische Verfahren zur Analyse von Legierungen. Chem. Zbl. 1952.
14. *Glazunov*: Eine neue Methode der Schnellanalyse von Legierungen ohne Zerstörung der Probe, Chem. Zbl. 1931.

TABLAMAGYARÁZAT:

1. Pirit lenyomata. Vas kimutatása α — α' -dipyridyllel.
2. Pirittartalmú enargit lenyomata. Reagens: dipyridyl. Piros: pirit, kékeszöld: enargit.
3. Pirrhotin-kalkopirit lenyomata. Reagens: dipyridyl. Piros: pirrhotin, lilás árnyalatú: kalkopirit.
5. Pirrhotin, pentlandit, bravoit, (kalkopirit) lenyomata. Reagens: dipyridyl.
4. Mint a 4. sz. lenyomat. Reagens: dimethylglyoxim. Lila: nikkeltartalmú ércszemek, pentlandit, bravoit. Zselatinpapír előzőleg Seignette só oldattal kezelve.
6. Mint a 4. sz. lenyomat. Reagens: dipyridyl + dimethylglyoxim + benzoinoxim. Rózsás barna: vas, lilás: nikkel és gyengén zöldes: réztartalmú ásványiszemek lenyomata.
7. Pirrhotin, pentlandit lenyomata. Reagens: dipyridyl. Erősen piros: pirrhotin, halványan színezett: pentlandit.
8. Mint a 7. sz. lenyomat. Reagens: dimethylglyoxim. Lila: pentlandit.
9. Pirrhotin, pentlandit lenyomata. Reagens: dipyridyl.
10. Mint a 9. sz. lenyomat, de reagens: dimethylglyoxim. Papír, előzőleg Seignette oldattal kezelve.
11. Mint a 7—10. sz. lenyomatok. Reagens: mint a 6. sz. lenyomathoz. Barnás rózsaszín: vas, lilás: nikkel.
12. Nikkelen lenyomata. Reagens: dimethylglyoxim. Tiszta nikkel-reakció.
13. Ullmannit lenyomata. Reagens: dimethylglyoxim. Nikkel kimutatása.
14. Mint a 13. sz. lenyomat. Reagens α -nitroso- β -naphthol. Kobalt kimutatása.
15. Smaltin—chloantit lenyomata. Reagens: dimethylglyoxim. Nikkel kimutatása.
16. Mint a 15. sz. lenyomat. Reagens: α -nitroso- β -naphthol. Kobalt kimutatása.

Felelős kiadó: Koch Sándor



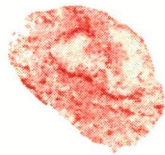
1



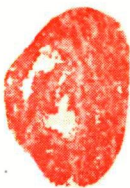
2



3



4



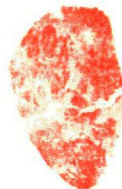
5



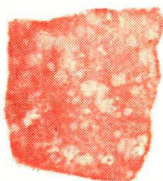
6



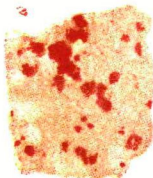
7



8



9



10



11



12



13



14



15



16

Tomus I. Tartalomjegyzék — Contents: **Koch Sándor:** A fehérmegyei Szárhegy ólomérc előfordulásai. Das Bleierzvorkommen auf dem Szárhegy im Komitat Fejér. — **Mezősi József:** Királyhegymec környékének közettani viszonyai. Die petrographischen Verhältnisse der Umgebung von Királyhegymec. — **Maklári Lajos:** A legszebb magyar melanterit. Der schönste ungarische Melanterit. — **Grasselly Gyula:** A kovásznai forrásüledék analízise módosított Winkler-féle eljárásokkal.

Tomus II. Tartalomjegyzék — Contents: **Koch Sándor:** Bizmutásványok a Kárpátmedencéből. Bismuth Minerals in the Carpathian Basin. — **Julius Grasselly:** Analyses of some Bismuth Minerals. — **Mezősi József:** Láposbánya környékének geológiai felépítése. Geological structure of the environment of Láposbánya. — **Mezősi József:** Rézérc előfordulás a zempléni Sziget-hegységben. Occurrence of copper ore in Mountain Sziget at Zemplén.

Tomus III. Tartalomjegyzék — Contents: **Koch Sándor, Mezősi József és Grasselly Gyula:** A gyöngyösoroszi Zgyerka altáró kőzelei és ásványai. Rocks and Minerals exposed by the Zgyerka adit of Gyöngyösoroszi. — **Koch Sándor:** A lévai (Levice, Csehszlovákia) és korondi (Corund, Románia) ferráskövek. Spring Limestones of Léva (Levice, Czechoslovakia) and Korond (Corund, Roumania.) — **Pákozdy Veronika:** Kémiai vizsgálatok a tetraedrit család ásványain. Chemical Examinations of the Minerals of the Tetrahedrite Group. — **Mezősi József és Grasselly Gyula:** A bajputaki (Mátra heg.) terméshéz vizsgálata. The Occurrence of Native Copper in the Mátra Mountains at Bajputak. — **Mezősi József:** A misztbányai (Nistru) Kéasszonyapatlak völgyi telérsoport geológiai helyzete és felépítése. Geological Constitution and Position of the Kéasszony-creek Lode Group of Misztbánya (Nistru). —

Tomus IV. Tartalomjegyzék — Contents: **Koch Sándor, Grasselly Gyula és Donáth Éva:** Magyarországi vasércelőfordulások ásványai. — The Minerals of the Hungarian Iron Ore Deposites. — **Koch Sándor és Donáth Éva:** Adatok a Sacaramb-i (Nagyág, Románia) alabandin és a Kalinkai (Csehszlovákia) hauerit ismeretéhez. — Data Relating to the Alabandin Deposites in Sacaramb (Nagyág, Roumania) and to those of Hauerite in Kalinka (Czechoslovakia). — **Koch Sándor és Grasselly Gyula:** A Stanija-i (Sztanizsa, Románia) áttait. — Alttait from Stanija (Sztanizsa, Roumania). — **Mezősi József:** A borsodi Bükkhegység közzettartomány helyzete. — The Rock Provincial Situation of the Bükk Mountain Range.